This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 6105 007 697 951

The Branner Geological Library

LELAND·STANFORD·JVNIOR·VNIVERSITY

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE

DE

MINÉRALOGIE

Fondée le 21 mars 1878

RECONNUE D'UTILITÉ PUBLIQUE PAR DÉCRET DU 2 FÉVRIER 1886.

TOME DIX-NEUVIÈME

STANFORD LIBRARY

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY & Cie, ÉDITEURS

15, rue des Saints-Pères, 15

MAISON A LIÈGE, RUE DES DOMINICAINS, 7

1896

214641

SOCIÉTÉ FRANÇAISE

DE

MINÉRALOGIE

LISTE DES MEMBRES

1896

Membres honoraires décédés.

MILLER (W. H.).
ADAM.
KOBELL (Fr. von).
SMITH (Lawrence).
SELLA (Q.).
RATH (G. vom).
DOMEYKO (I.).
LEUCHTENBERG (S. A. I. le grand-duc Nic. de).
KOKSCHAROW (N. de).
SCACCHI (A).
SZÁBO (J.).
MARIGNAC (Ch. de).
DANA (J.-D.).

Membres honoraires.

DAMOUR (A.), membre de l'Institut, 10, rue Vignon, Paris.

DES CLOIZEAUX (A.), membre de l'Institut, professeur honoraire de Minéralogie au Muséum, 13, rue Monsieur, Paris.

FRIEDEL (Ch.), membre de l'Institut, professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences, conservateur des collections de Minéralogie à l'École des Mines, 9, rue Michelet, Paris.

LANG (V. von), professeur à l'Université de Vienne.

NORDENSKIOELD (Baron A. E.), membre de l'Académie des Sciences, Stockholm.

RAMMELSBERG (Prof. Dr C.), Geh. Bergrath, Gr. Lichterfelde bei Berlin.

ROSENBUSCH (Dr H.), professeur à l'Université de Heidelberg.

SCHRAUF (A.), professeur de Minéralogie et directeur du Musée minéralogique de l'Université de Vienne.

TOPSOE (Dr H.), professeur à l'École militaire de Copenhague.

TSCHERMAK (Dr G.), professeur à l'Université de Vienne.

Membres perpétuels.

BERTRAND (Émile), ingénieur, 2, rue de la Planche, Paris.

INSTITUT impérial des Mines de Saint-Pétersbourg.

MAUROY (de), ingénieur, à Vassy (Haute-Marne).

SEIDEL Y AYMERICH (José), professeur à la Faculté des Sciences de la Havane (Cuba).

SOCIÉTÉ impériale minéralogique de Saint-Pétersbourg.

Membres ordinaires (1).

m AMARAL (Fr. José de Santa Maria), mostero de S. Bento, à Rio de Janeiro.

AMIOT (H.), ingénieur en chef des mines, attaché à la direction des chemins de fer de P. L. M., 4, rue Weber, Paris.

ANTOINE, Cassano, par Calenzana (Corse).

ARMACHEWSKI (P.), professeur à l'Université de Kiew (Russie).

ARZRUNI (Dr), professeur à l'École Polytechnique d'Aix-la-Chapelle.

ATANASESCO (N.), docteur ès sciences, professeur de Chimie à la Faculté de Médecine, Bucharest.

AUGÉ, propriétaire de mines, 6, rue Barralerie, Montpellier.

BARET (Ch.), pharmacien, 2, place Delorme, Nantes.

m BARROIS (Charles), professeur-adjoint à la Faculté des Sciences, 185, rue de Solférino, Lille.

BAUER (Dr Max), professeur à l'Université, Marburg (Hesse).

BEAUGEY, ingénieur des mines, 136, boulevard Raspail, Paris.

BEL, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil des mines, 110, boulevard Malesherbes, Paris.

BENSAUDE (Alf.), professeur à l'Institut industriel, 30, rue São Francisco de Paula, Lisbonne.

BERGERON (Jules), professeur de Géologie et de Minéralogie à l'École centrale, 157, boulevard Haussmann Paris.

BERTRAND (Marcel), membre de l'Institut, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des Mines, 101, rue de Rennes, Paris.

BIBLIOTHÈQUE de l'Université de Czernowicz.

(1) La lettre *m* indique les membres à vie.

BIBLIOTHÈQUE de l'Université de Grenoble.

BIBLIOTHÈQUE de l'Université de Louvain (Belgique).

BLONDEL (Maurice), licencié ès sciences, 286, b^d Raspail, Paris.

BLOT (l'abbé), missionnaire apostolique, docteur en théologie, docteur ès lettres, 23, avenue de Messine, Paris.

BOMBICCI PORTA (Louis), professeur et directeur du Musée de Minéralogie, à l'Université de Bologne (Italie).

BOUBÉE (Madame E.), 3, boul. et place St-André-des-Arts, Paris.

BOUCHARD (D^r), membre de l'Institut, 174, rue de Rivoli, Paris.

m BOUCHARDAT (Gust.), professeur à l'École de Pharmacie, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.

BOURGEAT (l'abbé), docteur ès sciences, professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

m BOURGEOIS (Léon), répétiteur à l'École polytechnique, assistant au Muséum d'histoire naturelle, 1, boulevard Henri IV, Paris.

BRAUNS (R.), professeur à l'Université de Giessen.

BRÉON (René), ingénieur civil, Semur (Côte-d'Or).

BÜCKING (Dr Hugo), professeur à l'Université de Strasbourg.

m BUREAU (Dr Louis), professeur à l'École de Médecine, directeur du Musée d'histoire naturelle, 15, rue Gresset, Nantes.

CARNOT (Ad.), membre de l'Institut, inspecteur général des mines, professeur à l'École des Mines, Paris.

CAYEUX, préparateur à l'École des Mines, Paris.

CESÀRO (G.), professeur de Minéralogie à l'Université de Liège, Trooz (Belgique).

CHABRIÉ (C.), docteur ès sciences, chef du Laboratoire de chimie de la Clinique des voies urinaires, 9, avenue de Saxe, Paris.

CHAPER (Maurice), ingénieur, 31, rue Saint-Guillaume, Paris.

CHESTER (A.), professeur au Rutgers College, New Brunswick, New-Jersey (États-Unis).

CHUDEAU, chargé du cours de Géologie et de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Besançon.

CHURCH (A. H.), F. R. S., professeur de Chimie, Shelsley, Kew Gardens, Surrey (Angleterre).

COHEN (Dr E.), professeur à l'Université, 25 Markt, Greifswald (Allemagne).

COLORIANO (P. Ant.), docteur ès sciences, directeur de l'École Normale d'instituteurs, Bucharest (Roumanie).

COUTTOLENC, professeur à l'École professionnelle, 55, rue Libergier, Reims.

m CORNU (A.), membre de l'Institut, professeur de Physique à l'École polytechnique, 9, rue de Grenelle, Paris.

COSSA (Alfonso), professeur de Chimie à l'École d'application des ingénieurs (Valentino). Turin.

m COSTA-SENA (J. da), ingénieur des mines, Ouro-Preto, Minas Geraës (Brésil).

CUMENGE, ingénieur en chef honoraire des mines, 33, rue de la Bienfaisance, Paris.

CURIE (Pierre), 13, rue des Sablons, Sceaux (Seine).

DAMOUR (Emilio), chef des travaux de Chimie à l'École des mines, Paris.

DAUBRÉE, membre de l'Institut, professeur honoraire de Géologie au Muséum, Directeur honoraire de l'Ecole des Mines, 254, boulevard Saint-Germain, Paris.

DELAGE (A.), professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

DEMARTY, Directeur du Comptoir géologique du plateau central, 23, avenue de Royat, Clermont-Ferrand.

DESHARNOUX, graveur, 69, rue Monge, Paris.

DOELTER (Dr), professeur de Minéralogie à l'Université de Gratz (Autriche).

DUPARC (Louis), professeur de Minéralogie à l'Université de Genève.

DUFET (H.), maître de conférences de Minéralogie à l'École normale supérieure, 35, rue de l'Arbalète, Paris.

DURANDIÈRE (Arthur de la), 62, rue des Saints-Pères, Paris.

DURIER (Ch.), vice-président du Club alpin français, 7, rue de Greffühle, Paris.

ECK (Dr H.), professeur à l'École polytechnique, Neckarstr., 75, Stuttgart (Allemagne).

m EGLESTON (Dr), professeur de Minéralogie à l'École des mines, 35, Washington Square, New-York.

FIZEAU, membre de l'Institut, 3, rue de l'Estrapade, Paris.

FLAMAND, chargé de conférences à l'École des Sciences d'Alger, Alger-Mustapha.

FOUQUÉ, membre de l'Institut, professeur d'Histoire naturelle des corps inorganiques au Collège de France, 23, rue Humboldt, Paris.

FRIEDEL (Georges), ingénieur des Mines, École des mines de Saint-Etienne (Loire).

m FROSSARD (le Pasteur Ch.), 14, rue Ballu (anc. rue de Boulogne), Paris.

GAUBERT (Paul), docteur ès sciences, préparateur de Minéralogie au Muséum d'histoire naturelle, 79 *bis*, rue Monge, Paris.

GENTIL (Louis), préparateur au Collège de France, Paris.

GLINKA (Serge), privat-docent, cabinet de Minéralogie, Université impériale de Saint-Pétersbourg.

GOGUEL, docteur ès sciences, maître de conférences de Minéralogie à la Faculté des Sciences, 52, cours d'Alsace-et-Lorraine, Bordeaux.

m GOLDSCHMIDT (Dr V.), professeur de Minéralogie et Cristallographie à l'Université, 9, Gassbergstrasse, Heidelberg.

GONNARD (F.), ingénieur des hospices civils de Lyon, 38, quai de Vaise, Lyon.

GORCEIX (Henri), ex-directeur de l'École des Mines d'Ouro-Preto (Brésil), à Mont-sur-Vienne, par Bujaleuf (Haute-Vienne).

GORECKI (Dr), 16, rue Dauphine, Paris.

GORGEU (Al.), 2, rue Duban, Paris.

GOSSELET, professeur de Géologie à la Faculté des Sciences, 18, rue d'Antin, Lille.

m GRAMONT (Arnaud de), docteur ès sciences, 81, r. de Lille, Paris.

GRATTAROLA, directeur du Musée et Laboratoire de minéralogie de l'Institut royal des Études supérieures, 2, piazza San Marco, à Florence.

GREGORY (James), 88, Charlotte Street, Fitzroy square, Londres.

GROTH (Dr Paul), professeur à l'Université, Mineralogische Sammlung, Akademie, Munich (Bavière).

GUYOT DE GRANDMAISON (E.), 23, rue Clairat, Bergerac (Dordogne).

HAUTEFEUILLE, membre de l'Institut, professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences, 28, rue du Luxembourg, Paris.

HINTZE (Dr C.), professeur de Minéralogie à l'Université, Neue Mathiastrasse, 8, Breslau.

HUSSAK, Commission géologique de São Paulo (Brésil).

JANNETTAZ (Ed.), maître de conférences à la Faculté des Sciences assistant au Muséum d'histoire naturelle, 86, boulevard Saint Germain, Paris.

JANNETTAZ (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, répétiteur à l'École centrale, 68, rue Claude-Bernard.

JOFFRE (J.), chimiste, 60, rue de Bondy, Paris.

JUNGFLEISCH, membre de l'Académie de Médecine, professeur à l'École de Pharmacie et au Conservatoire des Arts-et-Métiers, 38, rue des Écoles, Paris.

KAMPMANN (Alfred), Epinal.

KISLAKOVSKY, conservateur du Musée minéralogique de l'Université de Moscou.

KLEIN (Dr Carl), professeur à l'Université de Berlin, Geh. Bergrath, Auf dem Carlsbade, 4, Berlin-W.

KRENNER (Dr), professeur de Minéralogie au National Museum, Buda-Pest.

KROUSTSCHOFF (Dr K. de), Musée minéralogique de l'Académie impériale des Sciences, Wassili Ostrow, Saint-Pétersbourg.

KUNZ (Georges F.), chez MM. Tiffany et Ce, Union Square, New-York City.

KUSS (H.), ingénieur en chef des mines, rue Victor-Hugo, 21, Douai (Nord).

m LACROIX (Alfred), professeur de Minéralogie au Muséum d'histoire naturelle, 8, quai Henri IV, Paris.

LAPPARENT (Alb. de), professeur de Géologie et Minéralogie à l'Institut catholique, 3, rue de Tilsitt, Paris.

m LARTET (L.), professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse, 87, rue Saint-Michel, Toulouse.

LATTEUX (Dr), médecin en chef de la Banque de France, 9, rue Marsollier, Paris.

LAUNAY (Louis de), ingénieur des mines, professeur à l'Ecole des Mines, 2, rue Pigalle, Paris.

LAVENIR, docteur ès sciences, préparateur de Minéralogie à l'Ecole normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.

LE BLANC, 10, rue Dauphine, Paris.

LECOQ DE BOISBAUDRAN, correspondant de l'Institut, Cognac; ou 36, rue de Prony, Paris.

LE CHATELIER (H.), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des Mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.

LÉON, ingénieur des mines, à Valenciennes)Nord).

LEWIS (W. J.), New Museum, Cambridge (Angleterre).

LIEBISCH (Dr), professeur à l'Université, Göttingen (Prusse).

LIMA (J. do Rego), ingénieur des mines, 14, rue de Covento de Jesus, Lisbonne.

LIMUR (Cte de), hôtel de Limur, Vannes (Morbihan).

LINDSTROEM (G.), adjoint au Riks-Museum, Stockholm.

LIPPMANN, ingénieur, 36, rue de Chabrol, Paris.

m LIVERSIDGE, professeur à l'Université de Sydney, Nouvelle Galles du Sud (Australie).

LOVISATO (Domenico), professeur à l'Université de Cagliari (Sardaigne).

LUCAS (Etienne), directeur du *Journal des Mines et des Chemins de fer*, administrateur de la Société de l'Union des Mines d'or, 4, rue de Calais, Paris.

LUEDECKE (Dr Otto), professeur à l'Université, Zinksgarten, Halle s. Saale, Thuringe.

MASKELYNE (N. S. Esqre), membre de la Chambre des Communes, Basset Down House, Swindon, Wilts (Angleterre).

MATTIROLO (Ettore), ingénieur des mines, directeur du Laboratoire chimique de l'Office royal géologique des Mines, Rome.

MEUNIER (Stanislas), professeur de Géologie au Muséum d'histoire naturelle, 7, boulevard Saint-Germain, Paris.

m MICHEL (Léopold), répétiteur à la Faculté des Sciences de Paris, 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).

m MICHEL LÉVY (A.), ingénieur en chef des mines, directeur du Service de la carte géologique de France, 26, rue Spontini, Paris.

MIEG (Mathieu), 48, avenue de Modenheim, Mulhouse.

m MIERS (Henry-A.), professeur au Magdalen College, Oxford.

m MIRABAUD (Paul), banquier, 8, rue de Provence, Paris.

MOÏSE (Ch.), 59, rue de Clichy, Paris.

MOREL (J.), chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Lyon, 33, rue de la Liberté, Lyon.

MOSES (Dr), professeur à l'École des mines de New-York.

MÜGGE (Dr O.), professeur à l'Université de Kœnigsberg, 10, Jagerhofstrasse, Allemagne.

MUNIER-CHALMAS, professeur de Géologie à la Faculté des Sciences, 75, rue Notre-Dame-des-Champs, à Paris.

MUSEUM d'histoire naturelle de Hambourg.

NENTIEN, ingénieur des mines, 15, rue Monselet, à Bordeaux.

NIES (Dr Fr.), professeur à l'Institut agricole de Hohenheim (Wurtemberg).

OEBBEKE (Dr K.), professeur de Minéralogie et de Géologie à l'Université d'Erlangen (Bavière).

OFFRET (Albert), professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Lyon, 135, avenue de Saxe, Lyon.

PACHECO DO CANTO E CASTRO (Eug. Vaz), professeur au lycée de Ponta Delgada, île de San-Miguel (Açores).

PISANI, chimiste, 8, rue de Furstenberg, Paris.

PLASENCIA (Dr), 29, Agniar, Havane, Cuba.

PLY, lieutenant-colonel d'artillerie, directeur de l'Atelier de construction de Puteaux (Seine).

PORCHER (l'abbé), professeur au Petit Séminaire, 19, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.

m POTIER, membre de l'Institut, ingénieur en chef des mines, professeur honoraire à l'Ecole Polytechnique, 89, boul. St-Michel, Paris.

m POUYANNE, ingénieur en chef des mines, à Alger.

m RICHARD (Ad.), préparateur à l'École des Mines, 21, rue Linné, Paris.

ROLLAND (G.), ingénieur en chef des mines, 60, rue Pierre-Charron, Paris.

ROUX (Léon), professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Poitiers.

RUTLEY (Frank), professeur de Minéralogie au Royal College of Science, 93, Edith Road. West-Kensington, Londres.

m SAUVAGE (Ed.), ingénieur des mines, 4, rue Chaptal, Paris.

SAWA OUROCHEWICH, professeur à l'École des Hautes-Études de Belgrade (Serbie).

m SAXE-COBOURG-GOTHA (S. A. I. le Prince dom Pedro de).

SCACCHI (E.), professeur à l'Université de Naples.

SCHULTEN (Dr Aug. de), professeur à l'Université de Helsingfors (Finlande).

SEGOND (H.), notaire, 2, boulevard de la Liberté, Draguignan.

SEHERR THOSS (le baron M. de), Hohenzollernstrasse, 11, Berlin.

SELIGMANN (G.), 18, Schlossrondel, Coblentz.

SELLE (vicomte de), au château de Fontienne, près Forcalquier (Basses-Alpes).

SELWYN, ancien directeur du service géologique du Canada, Museum and Office, Sussex street, Ottawa.

SORET (Charles), professeur de physique à l'Université de Genève, 22, rue Saint-Antoine.

STEFANESCO (G.), directeur du Musée d'histoire naturelle, 8, Strada Verde, Bucharest.

STRUEVER, professeur de Minéralogie à l'Université de Rome.

STUER, 40, rue des Mathurins, Paris.

TAUB (Louis), 10, rue Lafayette, Paris.

TENNE (Dr C. A.), privat-docent à l'Université et conservateur au Musée de Berlin, 18, Stegeitzer Strasse, Berlin, W. 35.

TERMIER (Pierre), ingénieur des mines, professeur de Minéralogie à l'École des Mines, 71, rue Claude-Bernard, Paris.

TRIBOLET (Maurice de), professeur de Minéralogie à l'Académie de Neuchâtel (Suisse).

USSING (Dr N. V.), privat-docent à l'Université de Copenhague.

UZIELLI (Gustave), professeur de Géologie et de Minéralogie à l'École d'application des ingénieurs, 3, via Goito, Turin (Italie).

VELAIN (Charles), chargé de cours de Géographie physique à la Faculté des Sciences, 9, rue Thénard, Paris.

VERNADSKY (Vladimir), privat-docent à l'Université de Moscou.

WATTEVILLE (Charles de), licencié ès sciences, 96, avenue Victor-Hugo, Paris.

WICHMANN (Dr A.), professeur à l'Université d'Utrecht (Pays-Bas).

WIEDEMANN (Dr E.), professeur à l'Université d'Erlangen.

WINCHELL (N.-H.), géologue de l'État du Minnesota, Minneapolis.

WÜLFING, professeur à l'Université de Tübingen (Wurtemberg).

WOULF (Georges), privat-docent, à l'Université de Varsovie.

WYROUBOFF (Grégoire), 141, rue de Rennes, Paris.

ZEGERS (Louis L.), ingénieur des mines, 57, Chacabuco, Santiago (Chili).

ZUJOVIC (J.-M.), professeur de Géologie à l'École supérieure de Belgrade (Serbie).

Bureau de la Société

(Année 1896)

MM. HAUTEFEUILLE, Président;
TERMIER, GORCEIX, Vice-Présidents;
L. BOURGEOIS, Trésorier;
P. GAUBERT, Secrétaire pour la France;
Ad. RICHARD, Secrétaire pour l'Étranger.
M. BLONDEL, Archiviste.

Membres du Conseil de la Société

(Année 1896)

MM. CURIE (P.),
DUFET (H.),
LACROIX (A.),
MM. MICHEL (Léopold),
MICHEL LÉVY,
WYROUBOFF.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 1.

Compte rendu de la séance du 9 janvier 1896.

PRÉSIDENCE DE M. A. LACROIX.

Il est procédé à l'élection d'un membre honoraire en remplacement de M. J. D. Dana.

M. CH. FRIEDEL est élu à l'unanimité.

M. le Président donne la parole à M. le Trésorier pour la lecture de son rapport.

Rapport du Trésorier.

MESSIEURS,

Nous avons l'honneur de vous présenter les comptes de l'exercice 1895, arrêtés au 31 décembre dernier, et de soumettre à votre approbation un projet de budget pour l'année 1896.

Les recettes et les dépenses se résument comme suit

COMPTES DE L'EXERCICE 1895

Recettes.

1° Pour le fonds courant.

Encaisse au 1er janvier 1895 . . . . . Fr.	5.024	04
Cotisations arriérées.	1.200	»
— de l'année.	1.924	75
— anticipées	80	»
Allocation ministérielle.	600	»
Abonnements et vente de *bulletins*.	970	25
Recettes exceptionnelles	15	»
Rentes sur l'État français 3 0/0, 3 1/2 0/0. .	272	50
Intérêts du compte de chèques à la Société Générale à 1/2 0/0.	3	55
Intérêts des sommes déposées à la Caisse nationale d'Épargne à 2 fr. 50 c. 0/0.	44	40

2° Pour le fonds de réserve.

Versement effectué par un membre à vie pour devenir membre perpétuel	250	»
TOTAL . . . . Fr.	10.384	49

Dépenses.

Bulletin, impression . . . . . Fr.	5.703	01
— gravure	31	05
— rédaction et extraits.	494	75
Administration, allocation au garçon de salle . .	200	»
— gratification au concierge et au facteur de la poste	30	»
— frais de bureau.	129	»
— dépenses exceptionnelles, souscription	70	»
Bibliothèque, abonnements	171	25
— assurances	26	75
Achat de 8 fr. de rente française 3 0/0.	270	80
Société Générale : droits de garde et timbres .	8	30
Solde en caisse au 1er janvier 1895.	3.249	58
TOTAL. . . . . Fr.	10.384	49

Ainsi que vous le voyez, Messieurs, l'exercice 1895 se solde par une encaisse de 3.249 fr. 58 c., et le fonds de réserve est actuellement de 288 francs de rente 3 0/0.

PROJET DE BUDGET POUR 1896

Recettes.

Reprise sur l'encaisse précédente.	Fr.	1.450	»
Cotisations		2.200	»
Allocation ministérielle		600	»
Intérêts du fonds de réserve		288	»
Abonnements et vente de bulletins.		962	»
TOTAL.	Fr.	5.500	»

Dépenses.

Bulletin, impression	Fr.	3.500	»
— gravure		150	»
— rédaction et extraits.		500	»
Administration, allocation au garçon de salle . .		200	»
— frais divers		150	»
Bibliothèque, abonnements, reliure, assurances, etc.		300	»
Réserve et imprévu		700	»
TOTAL.	Fr.	5.500	»

Le Trésorier,
L. MICHEL.

MM. Dufet et Wyrouboff ont examiné l'état des finances de la Société et ont entièrement approuvé le rapport de M. le Trésorier.

M. Wyrouboff propose d'adresser des remerciements à M. L. Michel pour le zèle avec lequel il a soutenu les intérêts de la Société. La proposition de M. Wyrouboff est adoptée à l'unanimité.

Il est procédé à l'élection du Président, de deux Vice-Présidents, du Trésorier, de l'Archiviste, du Secrétaire pour l'étranger et de quatre Membres du Conseil

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Présidence : M. Hautefeuille, 38 voix; M. Gonnard, 7 voix.

M. Hautefeuille est nommé Président pour l'année 1896.

Vice-Présidence : M. Termier, 45 voix; Gorceix, 37 voix; M. de Lapparent, 1 voix; M. Wyrouboff, 1 voix.

M. Richard est réélu Secrétaire pour l'étranger.

M. L. Bourgeois est nommé Trésorier.

M. M. Blondel est nommé Archiviste.

L'élection de quatre Membres du Conseil en remplacement de M. Friedel, nommé Membre honoraire, et de MM. E. Bertrand, Bourgeois, Ed. Jannettaz, désigne MM. Dufet, A. Lacroix, L. Michel, Wyrouboff.

En conséquence, le Conseil, pour l'année 1896, est ainsi composé :

MM. Hautefeuille, président; P. Termier et Gorceix, vice-présidents; L. Bourgeois, trésorier; Gaubert et Richard, secrétaires; Blondel, archiviste; P. Curie, Dufet, A. Lacroix, L. Michel, A. Michel Lévy, Wyrouboff, membres du Conseil.

M. A. Lacroix, remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en l'appelant à la présidence; il invite M. Termier à prendre le fauteuil de la présidence en l'absence de M. Hautefeuille.

M. de Lapparent met sous les yeux de ses collègues un remarquable échantillon de wolfram, récemment rapporté de Sibérie par M. Édouard Blanc. Cet échantillon provient de la collection Symachko où, par suite d'une confusion d'étiquettes, il figurait parmi les météorites.

Le cristal mesure 13 centimètres sur 9 1/2. Mais ce qui constitue son originalité, c'est qu'il est traversé par un cristal d'aigue marine, de 6 centimètres de longueur et de plus de 12 millimètres d'épaisseur. En outre, dans plusieurs de ses parties, il est lardé de longs prismes plus petits de béryl jaune, exactement dans les mêmes conditions que l'oxyde d'étain de La Villeder.

On savait depuis longtemps que le wolfram était un minéral de pegmatite, et la facilité avec laquelle il cristallise au sein du quartz ne laissait aucun doute sur la ressemblance de ses conditions de formation avec celles qui déterminent la cristallisation de l'émeraude, de la tourmaline et de l'apatite. Il n'en est pas moins intéressant d'acquérir ainsi une preuve directe de cette similitude et de voir, sinon l'acide tungstique, du moins le tungstate de fer et de manganèse, jouer absolument le même rôle que l'oxyde d'étain.

D'après l'aspect du béryl, il semble bien probable que l'échantillon doit provenir des mines d'Adun-Tschilon.

M. Ch. Friedel présente au nom de M. G. Friedel les notes suivantes :

Sur un nouveau silicate artificiel.

Par M. Georges Friedel.

Ce silicate s'est produit en même temps que la néphéline dans la transformation métamorphique du mica muscovite sous l'action d'une solution de soude vers 500°. Les opérations dont les résultats ont été publiés autrefois (1), en avaient fourni quelques cristaux trop petits ou trop rares pour avoir pu être étudiés complètement. Le minéral ne se

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. XIII, nos 3 et 5, 1890.

produit ni lorsque la température est trop basse, ni lorsque la solution de soude est trop étendue, ni enfin lorsque cette solution contient un peu de silice. L'attaque de la muscovite à 280° par une solution relativement concentrée, contenant 10 0/0 de soude NaOH (attaque qui est d'ailleurs très lente), ne donne que la néphéline seule. L'attaque à 500° par une solution plus étendue, à 2 0/0 de soude, attaque qui est beaucoup plus rapide, donne la néphéline avec à peine quelques cristaux du nouveau silicate. Enfin, si la liqueur contient un peu de silice, on obtient suivant les proportions relatives de silice et de soude : 1° la néphéline seule, si la proportion de silice est très faible; 2° la néphéline avec l'analcime si elle approche de celle correspondant à la formule SiO^2, Na^2O; 3° l'analcime avec un peu d'albite, sans néphéline, si elle atteint $2SiO^2$, Na^2O et $3SiO^2$, Na^2O; 4° l'albite avec du quartz sans analcime, si elle atteint $4SiO^2$, Na^2O; l'attaque devient alors très faible; à peu près complète en douze heures avec la soude seule, de plus en plus lente quand la proportion de silice augmente, elle ne donne plus en deux ou trois jours, avec $4SiO^2$, Na^2O que quelques cristaux épars d'albite et un dépôt abondant de quartz bipyramidé formant dans le tube un véritable filon concrétionné.

Dans tous ces divers cas, le minéral que nous allons décrire ne se produit pas. On l'a obtenu, toujours accompagné de néphéline, mais en quantité au moins égale, en chauffant 4 ou 5 grammes de muscovite vers 500 à 530°. avec une solution à 8 ou 10 0/0 de soude NaOH (40 cc. de solution).

La soude contenant un peu d'acide carbonique, il s'est formé en même temps un peu de cancrinite [1] en prismes

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. XIV, n° 3.

hexagonaux allongés; et en outre, dans l'une des opérations, des houppes de cristaux capillaires feutrés comme de l'amiante, facilement attaquables à froid par l'acide chlorhydrique, s'éteignant parallèlement à l'allongement, et distincts de la cancrinite et de la néphéline par le signe de cet allongement qui est positif. Il n'a pas été possible encore de déterminer la nature de ces cristaux.

Le silicate qui fait l'objet de la présente note cristallise dans le système orthorhombique, en beaux cristaux à faces nettes, transparents, parfaitement limpides, incolores, notablement plus légers que la néphéline et s'en séparant aisément au moyen de l'iodure de méthylène. La densité, mesurée par celle d'une liqueur d'iodure de méthylène additionné de benzine dans laquelle nagent les cristaux, est de 2,378 à 18°. Elle est donc très voisine de celle de la cancrinite (2,357), dont la séparation est par suite plus difficile, mais a pu être réalisée néanmoins d'une manière complète. La dimension des cristaux dépasse souvent un millimètre.

Le caractère frappant des cristaux est leur analogie avec ceux des péridots, tant par la forme générale et par la valeur des angles, que par les macles qui sont celles de la monticellite, et même par les propriétés optiques.

La figure 1 montre la forme générale des cristaux simples

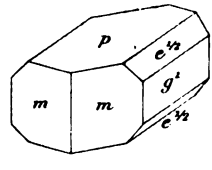


Fig. 1.

limités par les faces $mpg^1e^{1/2}$. Beaucoup sont maclés suivant une des faces m, et la macle est souvent quadruple

comme dans la monticellite *(fig. 2)*, ou encore triple *(fig. 3)*.

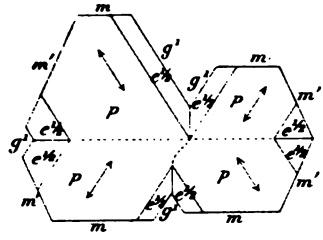


Fig. 2.

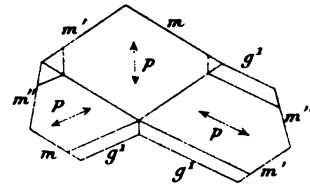


Fig. 3.

Les mesures goniométriques sont difficiles, car les cristaux assez gros pour être mesurés donnent des images multiples et sont de plus presque tous maclés. On trouve, avec des écarts atteignant une vingtaine de minutes :

$$\text{Zone du prisme} \begin{cases} mm \text{ (en avant)} = 114°20' \\ mg^1 \text{(adjacents)} = 122°50' \end{cases}$$

$$\text{Zone } pg^1 \begin{cases} pe^{1/2} = 136°30' \\ g^1e^{1/2} = 133°30'. \end{cases}$$

Pour le péridot, on a $mm = 119°$ et $pe^{1/2} = 137°$.

En lumière polarisée parallèle, le minéral a une biréfringence faible sur les faces p et g^1. L'extinction se fait sur ces deux faces exactement suivant l'arête pg^1, et le signe de cette arête est négatif sur g^1 et positif sur p. On en conclut que, comme dans le péridot, le plan des axes optiques est parallèle à h^1, c'est-à-dire normal à l'allongement habituel pg^1 des cristaux. L'indice médian n_m est normal à h^1, le grand indice n_g normal à p, le petit indice n_p normal à g^1. La différence $n_m - n_p$ a été trouvé égale à 0,0018, et la différence $n_g - n_m$ à 0,0017. L'angle des axes est donc de 88° environ, avec pour bissectrice aiguë n_p (signe optique

négatif). En lumière convergente on aperçoit difficilement sur la face g^1 les axes optiques très écartés.

L'indice moyen, évalué approximativement par la méthode de Chaulnes, est voisin de 1,52.

Le minéral est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique. Calciné, il dégage de l'eau mais ne fond que difficilement.

L'analyse effectuée sur 0gr,2448 de matière dont la pureté à peu près parfaite a été constatée sous le microscope a fourni les chiffres suivants (colonne I) :

	I	II
SiO^2	40,78	40,73
Al^2O^3	36,73	36,92
Fe^2O^3	traces	»
CaO	0,15	»
Na^2O	15,40	15,54
K^2O	1,88	1,90
H^2O	4,93	4,89
	99,87	99,98

La colonne II donne les chiffres correspondant à la formule :

$$15SiO^2, 8Al^2O^3, 6R^2O + 6H^2O$$

en adoptant pour la soude et la potasse le rapport (8,2 : 1) qu'a fourni l'analyse. On voit que cette formule représente très exactement la composition du minéral.

En comptant l'alumine comme base au même titre que les alcalis, et en considérant l'eau comme étrangère à la molécule, on voit que la formule est du type péridotique $SiO^2, 2R''O$. Cette remarque, jointe à ce qui a été dit plus haut des caractères cristallographiques, nous a conduit à

penser que l'eau ne joue dans ce minéral qu'un rôle tout à fait secondaire analogue à celui de l'eau de certaines zéolithes, et que les six molécules d'eau n'ont aucune influence sur la forme de l'édifice cristallin, qui reste analogue à celui du péridot comme le comporte la formule anhydre, malgré l'addition de cette eau.

C'est ce que l'expérience vérifie d'une manière complète et ce qui fait de ce minéral un cas très intéressant pour l'étude de la constitution des silicates.

Lorsqu'on calcine les cristaux, même au rouge vif, ils perdent entièrement leur eau et cependant restent limpides et cristallins. La biréfringence, très faible à l'état hydraté ($n_m - n_p = 0{,}0018$), augmente beaucoup sur la face p et prend une valeur tout à fait constante : $n_m - n_p = 0{,}0083$ à 0,0084. En même temps, la biréfringence $n_g - n_m$, sur la face g^1, devient plus faible encore qu'à l'état naturel, presque nulle. Les signes des allongements et les positions des indices n_g, n_m, n_p restent les mêmes. Les axes se rapprochent beaucoup autour de n_p.

Il faut pousser la température jusqu'au blanc pour observer une modification permanente de ces caractères, qui sont acquis dès que la deshydratation est complète; la biréfringence ne disparaît que lorsque commence la fusion.

Ainsi, la calcination donne naissance à une seconde espèce, qui a la même composition que la première, moins les six molécules d'eau, et dont les caractères cristallographiques ne diffèrent de ceux de la première que par une modification peu importante des propriétés optiques. L'édifice cristallin ne subit presque aucune modification par l'élimination de l'eau, qui vient pour ainsi dire s'intercaler dans le réseau sans en modifier l'équilibre.

Au départ de l'eau correspond une contraction notable des cristaux. Une calcination modérée, au rouge très

sombre, élimine toute l'eau, et cependant la densité du minéral ne diminue que très peu. Des cristaux dont la densité à l'état naturel était 2,377, sont devenus après calcination au rouge sombre assez légers pour flotter nettement sur une liqueur d'iodure de méthylène et de benzine dans laquelle nageaient les cristaux intacts. Leur densité néanmoins ne s'était abaissée qu'à 2,372. Cela correspond à une contraction en volume de 4,7 0/0.

Quand, après cette élimination de l'eau, on élève la température jusqu'au rouge franc, la contraction permanente continue bien qu'il n'y ait plus départ de matière et cela dans des proportions considérables. Les mêmes cristaux cités tout à l'heure, calcinés au rouge vif, ont atteint sans cesser d'être cristallins et biréfringents la densité 2,463, soit une nouvelle contraction de 3,5 0/0 du volume primitif. Il semble que le réseau, par suite du départ de l'eau, et encore après ce départ, subisse une sorte de retrait sans cesser d'être en équilibre cristallin. Ce retrait atteint 8,2 0/0 du volume primitif.

Les faits précédents montrent combien peuvent être faibles les liaisons de certaines molécules entre elles dans les silicates complexes, et combien ces liaisons s'éloignent plus encore que dans les sels hydratés de celles qui sont exprimées habituellement par la valence des atomes.

Il est manifeste ici que l'eau n'entre en proportion définie dans la combinaison que parce qu'elle s'intercale en des places déterminées entre les molécules du silicate anhydre, sans en modifier d'une manière appréciable les dispositions relatives. Il faut en conclure que ce n'est que grâce à l'état cristallisé de la substance que l'eau peut entrer dans sa constitution en proportion définie. La combinaison nous apparaît ainsi comme due à des forces assez différentes des affinités chimiques dans le sens ordinaire du mot; ce sont des forces

de même nature qui déterminent d'une part le groupement des molécules en un réseau cristallin, d'autre part, la fixité des proportions relatives de silicate anhydre et d'eau. On voit apparaître ici un lien entre la cohésion et l'affinité chimique.

Mais si cela peut être mis en évidence pour l'eau, qu'une simple élévation de la température suffit à éliminer, il est permis de se demander si la molécule d'eau est seule capable de jouer ce rôle, et si dans la constitution des silicates, qui tous *n'existent comme combinaisons définies qu'à l'état cristallin*, il n'existe pas d'autres molécules saturées, qui, comme celle de l'eau, viennent s'ajouter à une molécule fondamentale simple, en s'intercalant pour ainsi dire dans le réseau sans en troubler profondément la symétrie et les dimensions. On est obligé de l'admettre déjà pour les molécules de sulfate de sodium, de carbonate de sodium ou de calcium, de chlorure de sodium, qui s'ajoutent à la néphéline pour donner la série à formes semblables : néphéline-hydronoséane (1) -cancrinite-microsommite. Mais il est probable que des liaisons de ce genre existent aussi dans des molécules de silicate dont jusqu'ici on a cherché à rendre compte en utilisant uniquement les valences des atomes. Le cas si singulier de l'anorthite et de l'albite s'expliquerait bien de cette manière; on comprendrait que l'addition de quatre molécules saturées de silice à la molécule simple $Si^2Al^2RO^8$ de l'anorthite puisse ne changer que peu de chose dans l'édifice cristallin, comme le fait l'eau dans notre silicate, alors que cette quasi-identité des réseaux des deux espèces reste inexplicable si l'on veut faire entrer les quatre molécules de silice dans la constitution d'une molécule chimique unique. On peut remarquer

(1) *Bull. Soc. Min* , t. XIII, n° 6.

que l'addition continue de silice de l'anorthite à l'albite fait varier la grandeur des indices principaux sans en modifier l'ordre de grandeur relative, comme le fait la soustraction de l'eau dans notre minéral.

Quoi qu'il en soit de ce dernier cas, pour lequel on n'entrevoit malheureusement aucune preuve directe possible, il semble que les considérations qui précèdent doivent mettre en garde contre l'application prématurée aux silicates de formules tirées uniquement de la valence des atomes telle que l'a établie la chimie ordinaire et spécialement la chimie organique. Expression de faits précis en ce qui concerne la chimie organique et une grande partie de la chimie minérale, mais impuissantes à rendre compte des composés tels que les sels doubles ou les sels hydratés, où interviennent déjà des liaisons qui se manifestent surtout à l'état cristallin, elles paraissent moins applicables encore aux silicates dont l'existence comme composés définis ne se conçoit guère sans l'état cristallin et qui par suite paraissent devoir, au moins en grande partie, leur stabilité aux forces mêmes qui déterminent cet état cristallin, forces agissant entre molécules saturées et non entre atomes. Il nous paraît probable que les liaisons entre molécules saturées qui apparaissent dans les sels doubles, prennent dans les silicates une importance capitale et s'éloignent beaucoup dans ces composés de l'affinité chimique entre atomes pour se rapprocher de la cohésion entre molécules que l'on regarde en général comme purement physique.

Dans le cas du nouveau silicate, elles paraissent presque se réduire à l'intercalation pour ainsi dire géométrique des molécules d'eau entre les molécules de silicate anhydre.

En ce qui concerne les conditions de formation du silicate décrit ci-dessus, le fait que la proportion de silice par rapport à l'alumine y est moindre que celle qui existe dans

la muscovite ($2SiO^2$, Al^2O^3, R^2O), explique qu'au fur et à mesure de l'attaque la liqueur se charge de silice, et que par suite à un moment donné, le minéral qui ne se produit pas en présence de silicate alcalin même très pauvre en silice, cesse de se former pour faire place à la néphéline. On comprend de même que dans une liqueur pauvre en soude il se produise seulement une petite quantité du minéral, la proportion relative de silice par rapport à la soude devenant rapidement trop élevée. On s'explique enfin que le minéral n'ait pas été rencontré à l'état naturel, les solutions alcalines auxquelles on peut attribuer dans beaucoup de cas la genèse des minéraux métamorphiques (ceux de la Somma notamment) devant être rarement assez concentrées et assez pauvres en silice pour en permettre la formation.

Sur l'analcime.

Par M. Georges Friedel.

L'étude du silicate décrit ci-dessus nous a conduit à rechercher s'il n'existerait pas parmi les silicates hydratés naturels des exemples de propriétés analogues. L'analcime a d'abord attiré notre attention ; elle est en effet tout à fait comparable au nouveau silicate. Comme lui, elle a même composition qu'un silicate anhydre (l'amphigène) dont elle ne diffère que par la nature de la base (Na au lieu de K) et par deux molécules d'eau en plus. Et sa forme est très voisine de celle de ce silicate anhydre, quadratique et pseudocubique avec le leucitoèdre a^2 dominant. Ici encore, l'eau paraît s'ajouter au silicate anhydre $4\,SiO^2$, Al^2O^3, Na^2O, sans modifier sensiblement la forme

de son réseau. Or, ici aussi, la calcination, en éliminant l'eau, laisse intact ce réseau cristallin et ne modifie que les propriétés optiques et la densité.

L'analcime naturelle, calcinée au rouge, perd son eau et devient le plus souvent blanchâtre ; les variétés limpides prennent une semi-opacité semblable à celle des variétés naturelles opaques. Mais en observant des cristaux peu épais et en les plongeant dans une goutte d'un liquide quelconque pour faciliter le passage des rayons, on constate sous le microscope que la substance reste parfaitement cristalline, transparente et biréfringente ; la biréfringence, faible à l'état naturel, devient beaucoup plus grande. Les cristaux artificiels, que l'on obtient facilement, par exemple en attaquant la muscovite par le silicate de soude en vase clos, restent très limpides après calcination ; leur biréfringence, bien nette mais très faible avant l'action de la chaleur en raison de leur faible épaisseur, devient beaucoup plus forte et la distribution des plages biréfringentes reste la même, de même que leur signe.

Un cristal posé sur une face du cube est divisé en quatre secteurs dont la direction d'extinction négative est parallèle aux axes quaternaires du cube.

Certains auteurs ont refusé de voir dans l'analcime une substance biréfringente pseudocubique et ont attribué à une perte d'eau la biréfringence observée sur tous les échantillons naturels ; l'analcime serait une substance cubique dans laquelle des modifications moléculaires provenant du départ d'une partie de l'eau auraient déterminé des tensions, d'où résulterait la biréfringence.

Klein a même annoncé que l'analcime, chauffée en présence de l'eau, devenait isotrope et que, chauffée dans l'air sec, elle devenait plus biréfringente. Ce dernier fait est exact, nous venons de le voir : quand l'eau est éliminée,

la biréfringence change, elle augmente. Mais la première affirmation est tout à fait contraire à l'expérience. Cela est prouvé d'abord par le fait que l'analcime obtenue artificiellement par M. de Schulten (et reproduite accidentellement maintes fois par M. C. Friedel et par nous dans la recherche d'autres substances), laquelle est formée par voie humide, en présence d'un très grand excès d'eau, est toujours biréfringente, aussi régulièrement que n'importe quelle autre substance, avec toujours le même groupement quadratique pseudocubique. Dès que les cristaux sont assez gros, l'emploi de la teinte sensible met en évidence cette biréfringence et ce mode de groupement.

Néanmoins, pour vérifier ce fait d'une manière définitive, nous avons chauffé pendant vingt-quatre heures à des températures allant jusqu'à 515°, maintenues vers 500° pendant quinze heures, puis lentement décroissantes jusqu'à la température ordinaire, des cristaux d'analcime naturels de San Christobal en présence d'une grande quantité d'eau (les cristaux avaient de un demi à 2 millimètres de diamètre ; le tube était rempli d'eau aux trois quarts environ).

Après ce traitement, les cristaux sont restés parfaitement identiques à ce qu'ils étaient au début, avec une biréfringence aussi forte.

Ainsi, la biréfringence de l'analcime commune à tous les échantillons naturels ou artificiels que nous avons pu examiner, n'est nullement une propriété accidentelle liée à une déshydratation partielle ; elle est propre au minéral intact, qui est au moins quadratique comme l'amphigène (peut-être même, comme celle-ci, d'une symétrie encore inférieure).

Comme dans le cas du minéral hydraté décrit plus haut, le départ de l'eau ne change rien d'essentiel dans le

réseau cristallin, mais augmente la biréfringence sans modifier l'ordre de grandeur relative des indices.

Au point de vue du volume, l'analcime se comporte encore d'une manière analogue. Il y a une contraction permanente par suite du départ de l'eau ; cette contraction est ici assez faible. Puis, si l'on calcine jusqu'au rouge cerise, la contraction permanente continue, le réseau se rétracte.

Des cristaux des îles des Cyclopes, ayant pour densité 2,277, sont tombés, après chauffage au-dessous du rouge et élimination complète de l'eau, à 2,11. Sans contraction, la densité deviendrait 2,09 par suite du départ de l'eau. Il y a donc eu une contraction de 1 0/0 en volume. Après une calcination prolongée au rouge vif, les faces étant restées bien planes et réfléchissantes sans indice de fusion, la densité est devenue 2,179, soit une nouvelle contraction de 3,1 0/0, du volume primitif. Quand la température a dépassé le rouge franc, le minéral devient isotrope sans cesser de paraître cristallin, les faces restant réfléchissantes et les cristaux transparents, mais on conçoit qu'il n'est plus possible d'affirmer que l'état cristallin subsiste. Il est vraisemblable, néanmoins, qu'à cette température l'analcime anhydre devient réellement cubique d'une manière permanente.

Ainsi, l'analogie avec le nouveau silicate est complète, L'eau de l'analcime joue le même rôle tout à fait secondaire dans ces deux substances. Elle n'est pas nécessaire à la stabilité du réseau, laquelle est déterminée par la molécule anhydre $4SiO^2$, Al^2O^3, Na^2O, semblable à celle de l'amphigène.

Il serait très intéressant de connaître la loi suivant laquelle l'eau s'élimine aux différentes températures et les variations simultanées de la densité, de la biréfringence

et de la proportion d'eau. C'est ce que nous nous proposons d'étudier. Nous pouvons annoncer dès maintenant un résultat bien net de nos premiers essais : à chaque température semble correspondre une teneur en eau déterminée, assez lentement atteinte, mais qui ne varie plus lorsqu'on maintient ensuite très longtemps la température constante. Ainsi, à 100° la perte en eau est nulle ; après une demi-journée de chauffe entre 220° et 240°, la perte a été de 0,23 0/0, et une chauffe de vingt-quatre heures entre les mêmes limites de température n'a plus fait varier le poids. Après trois heures de chauffe entre 300° et 320°, la perte a atteint 3,2 0/0, et une chauffe de quatre heures et demie entre les mêmes températures n'a plus changé le poids. On a vérifié de plus que la matière, abandonnée pendant une nuit à l'air humide, n'avait pas repris d'eau (si ce n'est un dixième de milligramme sur 0gr,2127, quantité attribuable aux erreurs de pesée). Ces essais sont à reprendre avec de plus grandes quantités de matière et des températures plus fixes et plus élevées.

Sur des figures de corrosion du mica et sur l'orientation des fissures de glissement produites par la perforation.

Par M. Georges Friedel.

L'attaque du mica muscovite par les solutions alcalines en vase clos et à chaud, effectuée dans le but de reproduire certaines espèces minérales, laisse souvent une certaine quantité de lamelles de mica incomplètement dissoutes. Une opération de cette nature, dans laquelle 4 grammes

de mica découpé en lamelles ont été traités par 100cc d'une solution contenant 5 gr. de soude NaOH et 3 gr. de chlorure de sodium, et où la température fut maintenue à 300° pendant vingt-quatre heures, a fourni de beaux cristaux de sodalithe, et un résidu de lamelles de mica portant des figures de corrosion intéressantes.

Ces figures, de dimensions très variées, mais toujours parfaitement semblables à elles-mêmes, sont limitées sur le clivage du mica par un hexagone irrégulier ayant un seul plan de symétrie qui est le plan g^1 du mica. Elles mettent bien en évidence la symétrie clinorhombique du minéral (fig. 4). Chacun des côtés de l'hexagone corres-

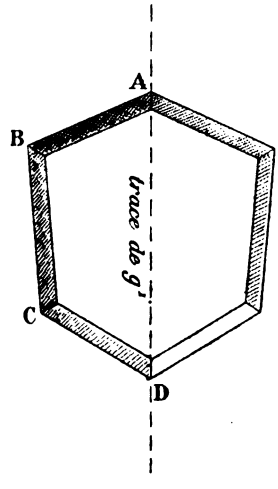


Fig. 4.

pond à une face inclinée sur le clivage. Les figures se produisant sur l'une ou l'autre des faces de la lamelle, toutes celles qui sont au-dessus ont leur sommet aigu D tourné vers une même direction, toutes celles qui sont au-

dessous l'ont dirigé dans le sens opposé. Les arêtes sont presque toujours bien nettes et rectilignes. Les angles plans, mesurés sous le microscope avec une approximation que l'on peu évaluer à $\frac{2}{10}$ de degré environ, ont les valeurs suivantes (moyennes de 29 mesures) :

$$A = 132^\circ$$

$$B = 109^\circ \frac{2}{10}$$

$$C = 126^\circ \frac{9}{10}$$

$$D = 116^\circ \frac{2}{10}.$$

Il y a symétrie parfaite autour de g^1.

En mesurant au moyen de la vis micrométrique de mise au point la profondeur de la corrosion (voisine de $\frac{1}{10}$ de millimètre environ en général) et d'autre part, au moyen de la chambre claire, la largeur du biseau projetée sur le clivage p, on a obtenu pour les angles dièdres des faces artificielles avec ce clivage (normales) :

$$AB : 38^\circ$$
$$BC : 31^\circ$$
$$CD : 32^\circ \frac{1}{2}.$$

Ces dernières mesures sont forcément grossières.

Il ne nous a pas été possible d'orienter les figures de manière à déterminer si leur angle aigu D est dirigé vers le sommet O ou vers le sommet A. En adoptant pour le mica muscovite la forme primitive presque exactement orthorhombique donnée par Dana (d'après Tschermak),

$$a : b : c = 0{,}57735 : 1 : 3{,}3128,$$

les arêtes ont respectivement pour caractéristiques :

AB : 9.7. ∞ (correspondant à 131°38′ pour l'angle A).

BC : 1.20. ∞ (correspondant à 4°57′ pour l'angle de l'arête BC avec la trace de g^1). Les mesures de B et C donnent 5° et $4° \frac{8}{10}$.

CD : 13.14. ∞ (correspondant à 116°16′ pour l'angle D).

Quant à la caractéristique correspondant à l'axe *c* elle n'est que très mal connue. Les mesures ci-dessus donnent pour les trois faces à peu près :

AB : 9. 7.70
BC : 1.20.110
CD : 13.14.130.

On voit que les six faces de corrosion, quoique très constantes, ne peuvent se rapporter à aucune face à notation simple.

En cherchant à orienter ces figures sur la forme primitive clinorhombique, nous avons été conduit à examiner les plans de fissure produits par la perforation de la muscovite à l'aide d'une pointe fine sur un support élastique. Ces fissures, très régulières, ne sont pas, comme on le dit généralement, parallèles aux faces *m* et g^1 du prisme, qui font entre elles des angles très voisins de 120°.

L'une des fissures est exactement parallèle à g^1. Les traces des autres sur *p* font avec la trace de g^1 un angle très supérieur à 60°, et égal, à environ $\frac{1}{10}$ de degré près, à $63° \frac{4}{10}$. Elles font entre elles un angle de $53° \frac{2}{10}$. Elles sont par suite situées dans une zone dont l'axe a pour caractéristiques (au signe près) des chiffres intermédiaires entre

7.6. ∞ (ce qui donne 63°40′ pour l'angle avec g^1) et 8.7. ∞ (ce qui donne 63°12′ pour ce même angle), soit presque exactement 15.13. ∞. Elles ne correspondent donc à aucune face simple avec les paramètres habituels. Dans certains cas, deux de ces plans de glissement jouent le rôle de véritables plans de clivage. En séparant des lamelles du clivage *p*, il arrive parfois qu'une lamelle superficielle très fine se brise suivant deux séries de lignes exactement droites qui font entre elles des angles mesurés dont la moyenne est $53° \frac{3}{10}$ et qui sont parallèles aux deux plans de glissement obliques sur g^1. Le plan de glissement parallèle à g^1 ne nous a jamais offert cette particularité.

Quant aux plans de fissure par choc d'une pointe mousse, leurs traces sur *p*, dont l'une est normale à g^1, font bien entre elles des angles de 60°. Elles ne sont pas dirigées suivant les bissectrices des plans de fissure par perforation.

Matériaux pour la Minéralogie de l'Algérie.

Par L. Gentil.

ANDALOUSITE DU MASSIF D'ALGER

L'*andalousite* a été signalée dans le massif d'Alger, par M. Delage (1) à Bouzaréah.

Un gisement assez important de ce minéral se trouve à 6 kilomètres à l'ouest d'Alger, sur la côte pittoresque où l'on bâtit le nouveau village de la Pointe Pescade.

Mon attention a été appelée sur ce point par M. Lussac, contrôleur des Mines, qui a bien voulu m'accompagner sur les lieux.

(1) Delage. Géologie du massif d'Alger. Montpellier, 1888, p. 17.

L'*andalousite* se présente en baguettes, atteignant 10 centimètres de longueur sur 4 d'épaisseur, s'entrecroisant dans tous les sens à la surface de plaquettes d'un micaschiste noirâtre dont elles font partie.

Ces baguettes font saillie par suite de la désagrégation superficielle de la roche autour d'elles. Elles constituent des cristaux complètement imprégnés de mica noir et, par suite, mal définis par leur forme extérieure.

Ces cristaux semblent présenter la forme *p* (001), *m* (110); le clivage *m* (110) apparaît quelquefois un peu miroitant.

Ces caractères extérieurs sont toutefois insuffisants pour la spécification du minéral; mais quelques plaques minces convenablement taillées ne laissant aucun doute à ce point de vue.

On observe en effet au microscope : une biréfringence voisine de celle du quartz, un allongement négatif. Les clivages *m* (110) font entre eux un angle très voisin de 90°.

Les sections transversales sont perpendiculaires à la bissectrice aiguë négative n_p. L'écartement des axes est assez grand.

Le minéral est incolore en lame mince; il ne présente pas de polychroïsme sensible.

L'examen microscopique confirme l'abondance d'inclusions de *biotite* accompagnées de lamelles (beaucoup plus rares), de *muscovite* et de grains de *quartz*. En somme, tous les éléments de micaschiste.

J'ai observé également à l'état d'inclusion de jolies petites tourmalines en cristaux bien définis. Ces cristaux ne dépassent pas un cinquième de millimètre de longueur. Ils présentent un polychroïsme intense.

Brun violacé suivant n_g
Brun très pâle suivant n_p.

Une section transversale hexagonale montre que l'on a affaire au prisme d^1 (1120), lequel est terminé par les rhomboèdres p $(10\bar{1}1)$ d'un côté, e^1 $(02\bar{2}1)$ de l'autre.

Les inclusions de l'andalousite de la Pointe Pescade montrent que ce minéral est franchement postérieur à la consolidation de la roche qui le renferme. C'est à coup sûr un minéral de métamorphisme développé sous l'influence des filons de granulite (pegmatite) qui sillonnent tout le massif cristallin.

Non loin du gisement qui nous occupe, se montrent, en effet, des filons importants de cette roche et, sur place, on peut observer des filonnets de quartz avec mica blanc (sorte de greisen) que je considère comme des apophyses de la pegmatite du massif d'Alger.

PINITE DE COLLO (CONSTANTINE)

Je dois à l'extrême obligeance de M. J. Curie, des cristaux de *pinite*, dont quelques-uns assez bien conservés. Ils proviennent d'une microgranulite [1] des environs de Collo (départ. de Constantine), qui renferme ce minéral en assez grande abondance. On peut recueillir les cristaux tout dégagés dans la roche désagrégée en surface.

Ils ont un centimètre de longueur en moyenne. Ils sont de couleur gris-verdâtre.

Ils présentent la combinaison la plus habituelle de la *cordiérite*.

m (110). h^1 (100), g^1 (010), g^2 (130), p (001), $b^{1/2}$ (111).

Ils renferment des inclusions de *biotite* en lamelles hexagonales.

(1) Curie et Flamand. Étude sur les roches éruptives de l'Algérie. Alger, 1889, p. 30.

Tridymite de Lourmel (Oran) et de Vesoul-Bomane (Alger)

J'ai trouvé l'an dernier, dans les matériaux d'empierrement de la Route Nationale, à Lourmel, de jolies petites lamelles de *tridymite* tapissant les cavités d'une *andésite à hornblende silicifiée*. Cette roche provient du polygone d'artillerie situé à 10 kilomètres de là.

Les lamelles de tridymite sont hexagonales, imbriquées les unes sur les autres; leur dimension atteint à peine 1/2 millimètre de diamètre. Elles sont associées à de l'opale dans laquelle elles se trouvent quelquefois noyées. Examinées à plat au microscope, elles polarisent très faiblement.

J'ai observé également le même minéral en très grande abondance dans les druses d'une roche scoriacée brune découverte à Vesoul-Bomane dans les travaux d'exploitation agricole de la propriété de Coninck. Cette roche se trouve là en fragments dans des ruines romaines. Elle était utilisée par les anciens pour la confection de petites meules. L'origine de cette roche volcanique est donc incertaine, mais tout porte à croire qu'elle provient de la région littorale de Marceau-Cherchell, où il y aura lieu de rechercher le gisement de *tridymite*, fort riche, qui s'y trouve associé.

Calcaire a albite de Madar (Oran)

J'ai découvert l'an dernier, à l'ouest d'Oran, près de l'O. Madar, dans la coupure de son affluent, le Chabet Fléah, un banc de *calcaire dolomitique* d'âge géologique encore indéterminé, mais qui présente, au point de vue minéralogique, le plus grand intérêt.

Ce calcaire, en effet, renferme en quantité de petits cristaux d'*albite* accompagnés de *quartz bipyramidés* et de petits cristaux de *tourmaline*.

La présence de ces minéraux implique un phénomène de métamorphisme qui mérite une étude plus attentive sur le terrain. Je me bornerai, pour le moment, à décrire succinctement la composition minéralogique de la roche.

Le calcaire magnésien de Madar est plus ou moins imprégné d'oxyde de fer, ce qui lui donne une couleur variant du jaune d'or au rouge brun. Par dissolution dans un acide, il met en liberté de très abondants cristaux d'*albite* aplatis sur g^1 (010), à contours losangiques p (001) b^{1a} $(\bar{1}\bar{1}1)$ avec, en outre, m $(1\bar{1}0)$ t (110).

Ces cristaux ne dépassent généralement pas 2 millimètres de longueur et ont, pour la plupart, moins de 1 millimètre.

Une densité prise à la balance de Westphal m'a donné le nombre un peu faible : 2,579.

Un essai Boricky montre de la soude, des traces de potasse.

Examinés à plat au microscope, ces cristaux se montrent plus ou moins limpides ; parfois, ils paraissent altérés. Ils présentent une bissectrice aiguë positive (n_g) voisine de la normale à g^1 (010) ; le plan des axes fait un angle de + 20° environ avec la trace pg^1 (001) (010).

Par l'albite qu'il renferme, le calcaire de Madar présente la plus grande analogie avec celui de Pouzac, récemment décrit par M. A. Lacroix dans son mémoire sur les *Phénomènes de contact de la Lherzolite et de quelques ophites des Pyrénées* (1).

La *tourmaline* se présente dans la roche qui nous occupe

(1) Paris, Baudry. 1895.

en assez faible quantité. Elle consiste en jolis petits cristaux à facettes brillantes, le plus souvent inférieures à 1 millimètre de longueur ; exceptionnellement, ces cristaux atteignent 2 à 3 millimètres et perdent alors en netteté. Leur forme résulte de la combinaison p $(10\bar{1}1)$, e^2 $(10\bar{1}0)$, d^1 $(11\bar{2}0)$. Leur couleur est le brun foncé.

J'ai trouvé pour densité 2,948 (balance de Westphal).

Le *quartz*, relativement abondant, consiste en prismes bipyramidés atteignant 5 millimètres de longueur. Les arêtes du prisme sont fréquemment émoussées et ses faces sont parfois complètement dépolies, rugueuses.

Ces cristaux sont assez souvent creux au centre, le long de l'axe principal. Il semble que, au moins dans ce cas, le minéral se soit développé de la périphérie vers le centre.

Ces cristaux de quartz sont souvent groupés, enchevêtrés en petits noyaux au sein du calcaire dolomitique.

Christianite et Analcime de la région de Beni-Saf (Oran)

J'ai observé la *christianite* dans des roches volcaniques de la région littorale de Beni-Saf. Ce minéral s'y trouve en filonnets très minces et ne peut être diagnostiqué qu'au microscope au moyen de plaques minces taillées dans la roche qui le renferme.

L'une de ces roches, un *basalte*, provient du piton Koudiat Ben Hamedi situé près de la mine de fer exploitée par la Compagnie de Mokta el Hadid. La christianite forme le remplissage de fissures ou de cavités de la roche.

Ce minéral montre un allongement bien marqué toujours positif et une biréfringence très faible qui le caractérisent. De plus, il présente un angle d'extinction difficile à préciser, mais paraissant atteindre 15°. Enfin, le contact de microlites feldspathiques présentant tous les caractères

du *labrador* (n_m = 1,55) permet de voir (procédé Becke) que l'indice de réfraction de la zéolite est très voisin de celui de ce dernier minéral, ce qui correspond bien à la christianite d'indice n_m = 1,54.

La macle en croix e^1 (011) ne peut être observée.

Ce minéral se rencontre également avec le même caractère à l'île Rachgoun, à l'embouchure de l'O. Tafna. Il se montre dans les fissures et les cavités d'une scorie basaltique (sorte de pouzzolane) qui renferme de superbes échantillons d'un feldspath décrit comme *orthose sodique* par M. Vélain [1] et que M. Fouqué [2] rapporte au type *anorthose*.

J'aurai prochainement l'occasion de revenir sur ce gisement feldspathique, remarquable tant par l'abondance que par la grosseur de ses cristaux tout dégagés.

L'*analcime* accompagne toujours la christianite dans les gisements dont il vient d'être question. Il se montre en plages irrégulières complètement isotropes et souvent traversées de stries fines discontinues.

Ce minéral se rencontre également dans un *basalte* recueilli au sommet du Djetel Ben Keltsoum, sur la rive gauche de la Tafna.

Enfin, je l'ai observé avec les mêmes caractères dans une *leucotéphrite augitique à olivine* du Djebel Tziona, situé entre Beni-Laf et Aïn-Temouchent, sur le côté gauche de la route. Dans ce cas, l'analcime pourrait être confondu avec la leucite isotrope abondante dans la roche. Mais ce dernier minéral, en outre qu'il affecte généralement des contours octogonaux assez bien marqués et renferme des inclusions disposées en couronnes, présente au microscope, en lumière naturelle, un faciès tout différent qui ne permet pas de s'y tromper.

---

(1) C. R., LXXVIII, p. 70, juin 1874.
(2) Bulletins nos 7 et 8. 1894.

Minéraux nouveaux.

Crossite. — Amphibole sodique, contenue dans une roche cristalline schisteuse de Berkeley (Californie), formée par des grains fins d'albite. La crossite se présente en petits cristaux aciculaires bleus ayant des formes simples. L'analyse conduit aux résultats suivants :

SiO^2 55,02, Al^2O^3 4,75, Fe^2O^3 10,91, FeO 9,46, MnO traces. MgO 9,30, CaO 2,38, Na^2O 7,62, K^2O 0,27. Total 99,71.

Les résultats de cette analyse paraissent montrer que que la crossite est un mélange isomorphe d'actinote, de glaucophane et de riebeckite.

Les propriétés optiques sont semblables à celles de la riebeckite. Pléochroïsme intense variant du bleu au jaune. — Ch. Palache, *Bull. of the Departement of Geol., University of California*, n° 6, p. 181-191.

Knopite. — Ce nouveau minéral du groupe de la pérowskite se trouve à Alnön et a été dédié à M. Knop, de Karlsruhe. Il cristallise dans le système cubique et présente les formes du cubo-octaèdre; mais, tantôt ce sont les faces de l'octaèdre qui sont beaucoup plus développées que les faces du cube et alors les formes (119) et (290) existent, tantôt ce sont les faces du cube qui prédominent. Tous ces cristaux présentent la double réfraction bien qu'appartenant en apparence au système régulier. L'auteur fait une étude très étendue des anomalies optiques de ce minéral. La densité des cristaux du premier type (faces de l'octaèdre dominantes) est de 4,11. celle des cristaux du second type est de 4,21 à 4,20. Leur dureté est la même, elle est comprise entre 5 et 6.

La composition chimique est un peu différente dans les deux sortes de cristaux.

La formule

$$TiO^2(ZrO^2),\ FeO,\ Ce^2O^3\ (5{,}15\ à\ 5{,}80\ \%),\ CaO$$

représente la composition des cristaux du premier type,

$$TiO^2,\ FeO,\ Ce^2O^3\ (4{,}52\ à\ 6{,}81\ \%),\ CaO$$

celle des cristaux du deuxième type. Ces deux formules peuvent être réduites à RO, TiO^2 semblable à celle de la Perowskite.

Les cristaux dans lesquels les faces de l'octaèdre dominent se trouvent dans des calcaires cristallins, les autres se rencontrent en outre dans la syénite néphélinique qui métamorphose ces calcaires. — P.-J. Holmquist, *Geol. Fören. Forhandl.*, n° 156 Bd 16, p. 73 (1894).

Northupite. — Ce minéral a été trouvé au lac Borax (Californie) par M. Ch. Northup. Il cristallise en octaèdres réguliers dont le diamètre atteint rarement un centimètre de longueur. Leur couleur est jaune pâle, vert grisâtre ou brune. Les plus faiblement colorés ont l'apparence des cristaux de sénarmontite.

Le clivage est imparfait et montre une cassure inégale. L'éclat est vitreux quand la surface est rugueuse. La densité varie de 3,5 à 4.

Les cristaux de northupite présentent des faisceaux de stries allant du centre du cristal au centre de chaque face.

Le minéral réduit en poudre répand une odeur fétide. Il est facilement fusible au chalumeau. Dans le tube fermé, il noircit en dégageant de l'eau et une odeur de brûlé. Traité par l'eau bouillante, il se décompose partiellement. A froid, l'acide chlorhydrique dilué l'attaque avec effervescence.

L'analyse qualitative montre que la northupite est un chloro-carbonate de soude et de magnésie. (W.-M. Foote. *Am. J. of Sc.*, vol. L, p. 480, décembre 1895.)

Rhodophosphite. — Ce minéral se trouve à Horrsjöberg (Wermland) dans le gneiss. Il se présente en masses rougeâtres (d'où son nom) non cristallisées. L'analyse donne les résultats suivants :

P^2O^5, 36.45 ; CaO, 45,17 ; MnO et FeO, 8,80 ; Cl 2,92 ; SO^3, 1,34 ; Fl indéterminé, Total, 97,93.

En admettant que le fluor et le chlore s'y trouvent en égal nombre d'équivalents, on a la formule

$$20\,(RO)^3P^2O^5 + 4\,(Ca\,Cl^2.Ca\,Fl^2) + CaO,\,SO^3$$

dans laquelle R = Ca, Mn, Fe, Mg. (L.-J. Igelström. *Zeitsch. f. Kryst.*, vol. XXV, p. 434, 1895.)

Tetragophosphite. — Minéral d'un très beau bleu se rencontrant à Horrsjöberg comme le précédent, associé à la tourmaline, à la damourite, à la pyrophyllite, etc. L'analyse de deux échantillons a donné les résultats suivants :

	P^2O^5	Al^2O^3	FeO, MnO	MgO, CaO	H^2O	Total.
I	36,92	40	9,51	7,50	5.96	100
II	33,64	41,81	9,51	6,54	8,30	100

Ils peuvent être représentés par la formule

$$[(Fe, Mn, Mg, Ca)O]^3P^2O^5 + (Al^2O^3)^3\,P^2O^5 + 3\,H^2O$$

M. Igelström fait remarquer que la composition de la tétragophosphite de Horrsjöberg est identique à celle du phosphate bleu de Westanå (gouvernement de Skåne, Suède), décrit par M. Blomstrand, 1868. (Igelström. *Ibid.*)

Basiliite. — Ce minéral a une couleur bleu d'acier et a été trouvé à Sjögrube, Örebro.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Sb^2O^5 13,09 ; Mn^2O^3 70,01 ; Fe^2O^3 1,91 ; H^2O 15. Total : 100,01.

Les rapports $Sb^2O^5 : Mn^2O^3 : H^2O = 1 : 11 : 30$. La composition peut donc être représentée par la formule : $Mn^2Sb^2O^8 + 10H^2Mn^2O^4$. (IGELSTRÖM. — *Geol. Fören Forhandl*, t. XIV, p. 307. 1892.)

Roumanite. — La roumanite est une résine rencontrée sur différents points de la Roumanie (district de Ruseo, Bohosa). Elle ressemble à l'ambre jaune. Sa couleur est jaune brun, brune et quelquefois jaune. Transparente ou translucide. Cassure conchoïdale. Elle se présente en masses brillantes. La densité est 1,048 à 1,105 et la dureté 2,5 à 3.

Fond à 300°. Inattaquable par l'acide azotique à froid. 100 parties d'alcool en dissolvent 6,6; 100 d'éther 14,4 ; 100 de chloroforme 11,8 et 100 de benzine 14,2. L'analyse a donné les résultats suivants :

C 81,64; H 9,65; O 7,56; S 1,15. (O. HELM. — *Schriften d. Naturf.-Gesellsch. zu Danzig*. 1891. — *N. F.* 7 *Heft* 4.)

Chemawinite. — Résine en petits fragments de la grosseur d'un pois. Elle forme les 5 ou 10 centimètres du volume d'un banc de sable à Cedar Lake, près de l'embouchure du Saskatchervan. La couleur va du jaune pâle au brun foncé. Cassure conchoïdale. Densité 1,055. Dureté 2. 100 parties d'alcool absolu en dissolvent 21 au bout de trois heures et demie, 100 d'éther en dissolvent 24,84 au bout de deux heures.

La chemawinite, chauffée dans le tube fermé, commence à devenir molle à 150°. A 300°, elle forme une masse molle et élastique. Elle ne fond pas en un liquide fluide et se décompose partiellement si on continue à chauffer. L'analyse a donné : C 79,96, H 10,46, O 9,49. Le nom vient de Chemahawin ou Chemayin, qui est le nom indien de la baie d'Hudson. (B.-J. HARRINGTON. — *Am. J. of Sc.*, XLII, 332. 1891).

Dietzeïte (1). — Dédiée au Dr Dietze. Composition représentée par la formule 7 Ca $(IO^3)^2$, 8 Ca CrO^4. Monoclinique.

$$a : b : c = 1,3826 : 1 : 0,9515. \beta = 73°28'.$$

Les formes observées sont h^1 (100), g^1 (010), p (001), m (110), h^3 (210), a^1 $(\bar{1}01)$, $b^{1/4}(\bar{2}21)$, $b^{3/4}(\bar{2}23)$. Les cristaux sont petits, ils ont forme de tables aplaties suivant h^1.

Darapskite. — Minéral remarquable par sa composition représentée par la formule $NaAzO^3$, $NaSO^4$, H^2O. C'est le premier composé naturel connu formé par un azotate et un sulfate.

Monoclinique. Le rapport des axes est

$$a : b : c = 1,5258 : 1 : 0,7514 ; \beta = 77°5'.$$

Les formes observées sont h^1 (100), p (001), g^1 (010), m (110), a^1 $(\bar{1}01)$, $a^{1/2}$ $(\bar{2}01)$, o^1 (101), $o^{2/3}$ (302), e^1 (011) $b^{1/2}$ $(\bar{1}11)$, $d^{1/2}$ (111), $d^1b^{1/2}g^1$ (121).

Les cristaux ont la forme de tables aplaties suivant h^1; ils possèdent une couleur rougeâtre.

Cristaux souvent maclés, h^1 étant la face d'association. Ces macles sont polysynthétiques. Clivage parallèle à h^1. Plan des axes optiques dans g^1. n_g est bissectrice aiguë.

Densité 2,203. Dureté de 2 à 3.

La darapskite se trouve en grandes masses associée à la blödite dans le Pampa del Toro (Chili). (A. Osann : *Zeits. f. Kryst*, t. XXIII, p. 584. 1894.)

Lautarite. — C'est un iodate de calcium [Ca $(IO^3)^2$].

Monoclinique. Le rapport des axes est

$$a : b : c = 0,6331 : 1 : 0,6462 ; \beta = 73°88'.$$

Les formes observées sont m (110), g^3 (120), g^1 (010),

(1) La dietzeïte (iodchromate), la darapskite et la lautarite ont déjà été signalées sommairement dans le *Bulletin*.

p (001), e^1 (011), a^3 (101), a^2 $\overline{1}01$. Les cristaux sont prismatiques, allongés suivant l'axe vertical. Les faces *m* et g^3 sont les plus développées.

Le plan des axes optiques est dans g^1. Une lame taillée parallèlement à g^1 montre que n_γ est dirigé dans l'angle obtus β; n_γ fait avec l'axe vertical un angle de 24 à 26°.

Clivage suivant e^1, a^1 et *m*, mais suivant ces deux dernières faces, il n'y en a que des traces.

Densité 4,59. Dureté, 3 à 4.

La lautarite est un peu soluble dans l'eau. Elle s'altère à la lumière et au contact de l'air. Très efflorescente.

Pampa del Pique III et Pampa Grove. A. Osann : *Zeitsch. f. Kryst.*, t. XXIII, p. 586. 1894.)

Hoeferite. — Silicate ferrique hydraté, trouvé à Kritz, près de Rakonitz (Bohême). Ce minéral n'est pas cristallisé, il est presque terreux.

Sa couleur est verte. La densité est 2,34, et sa dureté est très variable (de 1 à 3).

Sa composition est la suivante :

SiO^2 36,14, Fe^2O^3 45,26, Al^2O^3 1,11. Perte au feu 18,15.
Total 100,66.

Elle correspond à la formule $2\ Fe^2O^3$, $4\ SiO^2$, $7\ H^2O$. (F. Katzer. *Min. petr. Mitth. XIV*. p. 519. 1895.)

Tilasite. — Ce minéral se trouve à Långban (Suède). Sa composition est voisine de celle de l'adelite, mais il renferme, en outre, du fluor.

Il se présente en masses granulaires ayant un éclat résineux et une couleur grise.

La densité est 3,28. L'analyse faite par Mauzélius a donné :

As^2O^5 50,91, P^2O^5 traces, FeO 0,14, MnO 0,16, CaO 25,32, MgO 18,22, Na^2O 0,20, H^2O 0,28, F 8,24, Cl 0,02. Total 103,58.

ce qui correspond à la formule (Ca F) Mg As O^4. (H. Sjögren. *Geol. För. Förh.* XVII, 291. 1895.)

Comptes rendus des Publications étrangères.

Ad. Carnot. — *Sur la composition des cristaux observés dans les scories de déphosphoration.* (*Ann. des Mines*, sept. 1895.)

Les scories produites dans la déphosphoration des fontes par le procédé Thomas-Gilchrist contiennent plusieurs sortes de cristaux formés à des températures élevées, mais qui ne se produisent pas simultanément. L'ordre d'apparition est réglé à la fois et par la température peu à peu décroissante et par la composition du bain de scories qui devient plus riche en silice et moins riche en acide phosphorique.

Les premiers cristaux qui s'isolent paraissent être :

1° Les tablettes brunes rectangulaires (1) qui sont constituées par du phosphate tétrabasique de chaux (P^2O^5. 4CaO);

2° Sur ces cristaux viennent se déposer des aiguilles brunes ou presque incolores, ayant la forme hexagonale et dont la composition varie suivant l'origine. Leur composition se rapproche cependant de celle du phosphate tétracalcique.

MM. Stead et Ridsdale ont en outre observé des cristaux ayant la forme d'aiguilles noires plates, dont les unes sont magnétiques tandis que les autres ne le sont pas. Ces auteurs les considèrent comme formés de ferrite et d'aluminate de chaux.

3° Quand la masse est devenue plus riche en silice et pauvre en acide phosphorique, il se produit des cristaux bleus, brillants, constitués par un silico-phosphate de chaux ayant pour formule P^2O^5. SiO^2. 5CaO ou P^2O^5. 3CaO + SiO^2. 2CaO.

(1) Termier et Richard. — *Bull. Soc. Min.*, t. XVIII.

Tandis que le phosphate tétracalcique se forme en abondance dans les scories très chargées de chaux, très riches en acide phosphorique et très pauvres en silice (Kladno, Peine, Hœrde), le silico-phosphate de chaux se produit dans les scories plus siliceuses et moins riches en acide phosphorique (usines de Lorraine).

M. Ad. Carnot qui a, le premier, reconnu l'existence et déterminé la formule du silico-phosphate de chaux, a constaté aussi que l'acide phosphorique de tous ces produits, quelle que soit leur constitution, est également assimilable par les végétaux.

Ad. Carnot. — *Sur quelques phosphates d'alumine naturels et sur un gisement de minervite. (Ann. des Mines*, sept. 1895.)

1° *Wawellites.* — Les analyses ont porté sur quatre échantillons présentant des aspects différents et provenant de localités différentes. Les résultats sont exprimés par la formule

$$2\,(P^2O^5, Al^2O^3) + Al^2\,(O^3, Fl^6) + H^2O$$

Le fluor, qui entre dans les échantillons examinés pour une proportion de 2 0/0 environ, semble remplacer une portion de l'oxygène de l'alumine; cette portion, qui est de 1/6 en moyenne, peut aussi s'approcher des limites extrêmes 1/4 et 1/8. Il paraît être la cause de l'état cristallin des wawellites.

2° *Turquoises.* — (Voir le *Bull.* t. XVIII, p. 119. 1895.)

3° *Phosphates d'alumine et de potasse d'Algérie.* — Dans la commune de Misserghim, à $10^{km},4$ d'Oran, près de la Tour-Combes, sur le côté gauche de la Route Nationale d'Oran à Tlemcen, se trouve un gisement de phosphate d'alumine, situé, comme ceux étudiés par M. A. Gautier, dans une caverne. Les échantillons de phosphate d'alumine contiennent un peu de silice et parfois un peu de phos-

phate de chaux. Ils sont tantôt blancs, tantôt colorés par de l'oxyde de fer ou par de l'oxyde de manganèse et un peu d'oxyde noir de cobalt.

L'analyse d'un échantillon, trié, bien blanc, a donné les résultats suivants :

Acide phosphorique		35,17
Alumine		18,18
Potasse		5,80
Ammoniaque		0,48
Chaux		0,31
Eau avec un peu de matière organique	perte à 100°	13,4
	— de 100° à 180°	10,55
	— de 180° au rouge	4,35
Silice		11,60
Magnésie, fluor, chlore, acide sulfurique		traces
	Total	99,84

En l'absence de toute cristallisation de la matière examinée, M. A. Carnot s'abstient de proposer une formule générale pour exprimer la composition moyenne. Il fait observer qu'elle ne rentre pas dans la formule attribuée à la minervite par M. Gautier : la teneur en alumine y est moindre, l'acide phosphorique y est en quantité plus considérable et la potasse, non signalée dans la minervite, semble former, avec l'acide phosphorique et l'alumine, un composé de nature spéciale. Si le phosphate d'alumine a la composition P^2O^5, Al^2O^3, ce qui est probable, les proportions restantes d'acide phosphorique et de protoxyde sont intermédiaires entre celles qui conviendraient à un phosphate mono-métallique et à un phosphate bi-métallique, ce qui est confirmé par des expériences directes au moyen des réactifs colorés.

Dans la caverne de la Tour-Combes, on ne trouve pas de débris d'ossements auxquels on puisse attribuer l'origine des phosphates, comme pour ceux de la grotte de Minerve, mais la genèse paraît être la même dans les deux

cas. Il a pu exister, à la surface du sol, des amas de matières organiques, dont l'azote et le phosphore ont été convertis en phosphate d'ammoniaque, qui a été entraîné par les eaux vers la dépression de la grotte. Les autres éléments (potasse, silice et alumine) doivent aussi être attribués aux infiltrations.

Minervite (1). — L'analyse de la minervite provenant de la grotte de Minerve a conduit l'auteur aux résultats suivants :

Acide phosphorique	37,28
Alumine	18,59
Peroxyde de fer	0,83
Potasse	8,28
Chaux	1,40
Magnésie	0,33
Ammoniaque	0,52
Eau perdue jusqu'à 180°	23,7
Perte de poids de 180° au rouge (2)	4,50
Sable, argile	4,35
Fluor, chlore, acide sulfurique	traces
Total	99,78

La composition du phosphate de la grotte de Minerve est donc voisine de celle du phosphate de la Tour-Combes. La minervite n'est pas un phosphate d'alumine hydraté, mais un phosphate hydraté d'alumine et de potasse, dans lequel il peut y avoir substitution partielle de chaux et de magnésie à la potasse. La composition serait représentée par la formule $P^2O^5 + 0,70\ (Al,Fe)^2O^3 + 0,25\ (K^2Am^2,Ca,Mg)^2\ O^3 + 5,40\ H^2O$ qui correspond au mélange de phosphate neutre d'alumine et d'un phosphate bibasique de protoxyde.

P. Gaubert.

(1) *Bull. Soc. fr. de Min.*, t. XVII, p. 132. 1894.
(2) Cette perte comprend de l'eau, de l'ammoniaque et de la matière organique.

Le Secrétaire, gérant,
Paul GAUBERT.

Paris. — Imp. CHAIX (Succ. B), rue de la Sainte-Chapelle, 5. — 116-96.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 2.

Compte rendu de la séance du 13 février 1896.

PRÉSIDENCE DE M. HAUTEFEUILLE.

M. HAUTEFEUILLE remercie la Société de l'honneur qu'elle lui a fait en l'appelant à la Présidence.

M. LE PRÉSIDENT annonce une présentation.

M. PISANI présente un feldspath barytique (*Celsian*) trouvé à Jacobsberg (Suède) par M. Sjögren. Il est triclinique, et ne se présente pas en cristaux. Sa composition est la suivante :

		Rapport de l'oxygène.
SiO^2	32,3	4
Al^2O^3	27,5	3
BaO	40,2	1
Total	100	

Le celsian est donc une anorthite dans laquelle la baryte remplace la chaux. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique.

M. A. Lacroix fait remarquer que ce feldspath a été obtenu artificiellement, il y a quelques années, par MM. Fouqué et Michel Lévy.

M. A. Lacroix présente le catalogue de la Collection de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle.

M. Ad. Carnot offre à la Société un travail sur le dosage du fer.

Il décrit ensuite une nouvelle méthode microchimique pour reconnaître la potasse dans les minéraux.

Trois cas particuliers de réfraction cristalline.

Par J. Verschaffelt.

I

MONORÉFRINGENCE APPARENTE DANS LES CRISTAUX BIRÉFRINGENTS

Un rayon de lumière, passant d'un milieu isotrope dans un milieu cristallin, se dédouble généralement en se réfractant.

Les directions des deux rayons réfractés s'obtiennent par la construction d'Huygens. Or, pour certaines positions particulières de la face réfringente et du rayon incident, les directions des deux rayons réfractés coïncident.

A l'intérieur des cristaux uniaxes la coïncidence des deux rayons réfractés n'est possible que si le plan d'inci-

dence contient l'axe optique [1]. Dans les cristaux biaxes, au contraire, la superposition des deux rayons peut se produire, même si le rayon incident n'est pas situé dans un plan principal ; toutefois, nous ne considérerons ici que des plans d'incidence parallèles à un des plans de symétrie de la surface d'onde.

Sauf dans le cas d'une section équatoriale dans un cristal uniaxe, où la non-division est impossible en dehors de l'incidence normale, le plan d'incidence coupe la surface d'onde du cristal suivant une circonférence et une ellipse. Pour obtenir les directions singulières de monoréfringence apparente, il faut, d'après la construction d'Huygens, chercher dans ce plan un rayon tel, que si par ses points d'intersection avec les deux courbes ou même les tangentes à ces courbes, ces deux tangentes se coupent sur la droite d'intersection du plan réfringent avec le plan d'incidence.

Au lieu de résoudre directement ce problème, nous allons chercher le lieu des points de rencontre des tangentes qui correspondent à un même rayon réfracté ; l'in-

(1) Billet. — Note sur les trois cas de non-division par double réfraction que peuvent présenter les cristaux biréfringents uniaxes, et sur les faces qui peuvent les offrir. (*C. R.*, t. XXXIX, 1854, p. 733-735 ; *Inst.*, t. XXII, 1854, p. 358-359 ; *Cosmos*, V, p. 479-480 ; *Fortschr. d. Phys.*, t. X, 1854, p. 242-244.)

Bravais. — Recherches sur les cas de non-bifurcation du rayon réfracté dans les cristaux à un axe. (*Inst.*, t. XXII, 1854, p. 413-415 ; *Fortschr. d. Phys.*, t. X, p. 245.)

Billet. — *Traité d'optique physique*, Paris, 1858, t. I, p. 300-303.

Wace. — On the coincidence of the two rays in a doubly refracting medium. (*Quart. Journ. of Math.*, III, 1858, p. 47-52 ; *Fortschr. d. Phys.*, t. XIV, 1858, p. 270-272.)

Cavan. — Ueber das Zusammenfallen des ordentlich gebrochenen und des ausserordentlich gebrochenen Strahles in einaxigen Krystallen der Richtung nach. (*Grünert's Arch.*, t. XLI, 1864, p. 199-209 ; *Fortschr. d. Phys.*, t. XX, 1864, p. 154.)

Césàro. — Sur les plans qui peuvent, dans les cristaux uniaxes, donner deux rayons réfractés en coïncidence. (*Bull. de la Soc. fr. de Minér.*, n° 6, 1889.)

tersection de cette courbe avec la trace du plan réfringent donnera, par la construction d'Huygens, le rayon singulier réfracté ainsi que le rayon incident qui lui donne naissance.

Équation de l'indicatrice des rayons singuliers.

Soient :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1, \text{ avec } a > b,$$

et :

$$x^2 + y^2 = c^2,$$

les courbes d'intersection du plan d'incidence et de la surface d'onde (1) ;

$$y = x\, tg\, \omega$$

l'équation du rayon singulier. Les équations des tangentes aux points d'intersections de ce rayon avec le cercle et l'ellipse sont :

$$x\, b^2 \cos \omega + y\, a^2 \sin \omega = ab\, \mathrm{R}$$
$$x \cos \omega + y \sin \omega = c\,;$$

R représente le radical : $\sqrt{a^2 \sin^2 \omega + b^2 \cos^2 \omega}$. On tire de là, en représentant par ξ, η les coordonnées du point de concours des deux tangentes :

$$\xi = \frac{a\,(ac - b\mathrm{R})}{(a^2 - b^2) \cos \omega} \qquad \eta = -\frac{b\,(bc - a\mathrm{R})}{(a^2 - b^2) \sin \omega}.$$

Si

$$y = x\, tg\, \varphi$$

est l'équation de la trace du plan réfringent, on a :

$$tg\, \varphi = \frac{\eta}{\xi}$$

pour relation entre φ et ω.

(1) Les nombres a, b et c sont les rapports des vitesses de la lumière suivant les trois axes principaux du cristal, à la vitesse de la lumière dans l'air.

Si nous faisons varier ω, le point (ξ, η) se déplace et décrit une certaine courbe, que nous pouvons appeler *indicatrice des rayons singuliers.*

Les axes de l'ellipse sont évidemment axes de symétrie de l'indicatrice ; pour construire cette dernière, il suffira donc de faire varier ω depuis 0 jusqu'à $\frac{\pi}{2}$.

Cherchons le $\frac{d\eta}{d\xi}$:

$$\frac{d\xi}{d\omega} = \frac{a^2 \sin \omega}{(a^2 - b^2)\mathrm{R} \cos^2 \omega} (c\mathrm{R} - ab)$$

$$\frac{d\eta}{d\omega} = \frac{b^2 \cos \omega}{(a^2 - b^2)\mathrm{R} \sin^2 \omega} (c\mathrm{R} - ab)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\frac{d\eta}{d\omega}}{\frac{d\xi}{d\omega}} = \frac{b^2}{a^2} \, cotg^2 \, \omega.$$

On voit que le $\frac{d\eta}{d\xi}$ décroît d'une manière continue depuis $+\infty$ jusqu'à 0, pendant que ω croît de 0 à $\frac{\pi}{2}$; et puisque $\frac{d\eta}{d\xi}$ est positif, η et ξ varient dans le même sens.

Pour $\omega = 0$, η_0 est égal à $-\infty$, $\frac{0}{0}$ ou $+\infty$ suivant que c est $> a$, $= a$ ou $< a$;

$$\xi_0 = \frac{a\,(ac - b^2)}{a^2 - b^2} ;$$

la droite $x = \xi_0$ est asymptote à la courbe pour $c \gtrless a$, et appartient à la courbe pour $c = a$. $\left(\frac{d\eta}{d\omega}\right)_0$ est infiniment grand, mais positif si $c > a$ et négatif si $c < a$; il suit de là

que η et ξ commencent par croître si $c > a$, et commencent par décroître si $c < a$, ω augmentant à partir de 0.

Faisons $\omega = \frac{\pi}{2}$; $\xi_{\frac{\pi}{2}}$ est égal à $+\infty$, $\frac{0}{0}$ ou $-\infty$ suivant que c est $> b$, $= b$ ou $< b$;

$$\eta_{\frac{\pi}{2}} = -\frac{b\,(bc - a^2)}{a^2 - b^2};$$

la droite $y = \eta_{\frac{\pi}{2}}$ est asymptote à la courbe pour $c \gtrless b$ et appartient à la courbe si $c = b$. $\left(\frac{d\xi}{d\omega}\right)_{\frac{\pi}{2}}$ est égal à l'infini positif si $c > b$, et à l'infini négatif si $c < b$; donc si, aux environs de $\omega = \frac{\pi}{2}$, ω va en croissant, ξ et η croissent si $c > b$ et décroissent si $c < b$.

S'il arrive que, ω allant toujours en croissant, les accroissements de η et ξ changent de signe, il faut que $\frac{d\xi}{d\omega}$ et $\frac{d\eta}{d\omega}$ passent par zéro en même temps; or, ces dérivées s'annulent pour $cR = ab$, d'où :

$$tg^2\,\omega_1 = \frac{(a^2 - c^2)b^2}{a^2\,(c^2 - b^2)}.$$

Cette valeur de ω n'est réelle que si $a > c > b$; elle détermine les points d'intersection du cercle et de l'ellipse.

Cherchons les points d'intersection de la courbe avec les axes. Si nous faisons $\eta = 0$, il vient $bc = aR$; donc :

$$tg^2\,\omega_{\eta=0} = \frac{b^2\,(c^2 - a^2)}{a^4 - b^2c^2};$$

$\omega_{\eta=0}$ est réel si $\frac{a^2}{b} > c > a$;

$$\xi_{\eta=0} = \frac{ac\sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{a^4 - b^2c^2}}.$$

Faisons $\xi = 0$; il vient $ac = b\mathrm{R}$;

$$tg^2\,\omega_{\xi=0} = \frac{a^2c^2 - b^4}{a^2(b^2 - c^2)};$$

l'angle $\omega_{\xi=0}$ n'est réel que si $b > c > \frac{b^2}{a}$;

$$\eta_{\xi=0} = \frac{bc\sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{a^2c^2 - b^4}}.$$

Cherchons encore pour quelle valeur de ω la tangente à la courbe passe par l'origine des coordonnées ; il faut avoir :

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{\eta}{\xi};$$

donc :

$$-\frac{b}{a}\cot g\,\omega\,\frac{bc - a\mathrm{R}}{ac - b\mathrm{R}} = \frac{b^2}{a^2}\cot g^2\,\omega;$$

on tire de là :

$$tg^2\,\omega_{\mathrm{M}} = \frac{\sqrt[3]{a^2b^2c^2} - b^2}{a^2 - \sqrt[3]{a^2b^2c^2}};$$

ω_{M} n'est réel que si $\frac{a^2}{b} > c > \frac{b^2}{a}$, et $\mathrm{R}_{\mathrm{M}} = \sqrt[6]{a^2b^2c^2}$.

Examen des cas particuliers.

PREMIER CAS $c > a$.

Cristaux biaxes ; le plan d'incidence est perpendiculaire à l'axe d'élasticité maxima, parce qu'alors la section elliptique est intérieure à la section circulaire de la surface de l'onde.

en prenant comme

re située au-dessous

les portions utiles de

M'_1. Pour $\varphi = 0$ il y a

rigée suivant le petit

tres situées de part et

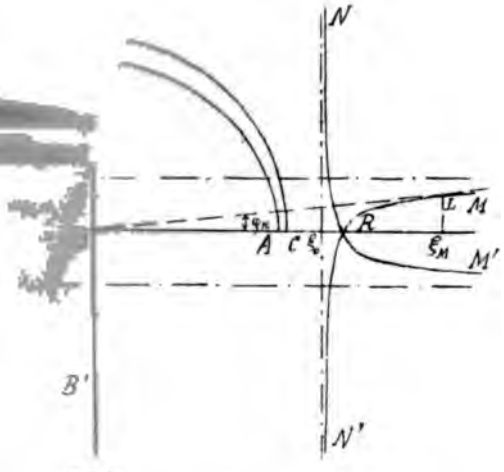


Fig. 1.

et formant avec lui des angles égaux

longtemps que $\varphi < \varphi_M$, les trois di-

ubsistent; celles qui sont fournies par

rapprochent l'une de l'autre à mesure

se confondent lorsque $\varphi = \varphi_M$; cette

fait alors avec OA' l'angle ω_M; quant à

ion elle se rapproche de OA et coïncide

$= \frac{\pi}{2}$; si $\varphi_M < \varphi < \frac{\pi}{2}$, la branche RN

nne encore un rayon singulier, de sorte

D'après la discussion générale qui précède, lorsque ξ varie de ξ_0 à $+\infty$, η varie de $-\infty$ à $\eta_{\frac{\pi}{2}}$; ξ_0 est positif et $> c$.

PREMIER SOUS-CAS $c > \frac{a^2}{b}$.

$\eta_{\frac{\pi}{2}}$ est négatif, et la branche de la courbe correspondant à $0 < \omega < \frac{\pi}{2}$, est tout entière située dans le quatrième quadrant.

Comme la trace du plan réfringent ne coupe cette branche jamais qu'en un seul point, il en résulte qu'à chaque position du plan réfringent ne correspond qu'une direction singulière de coïncidence. C'est ce qui doit arriver pour l'aragonite, lorsque le plan d'incidence est parallèle à la face terminale p (001).

DEUXIÈME SOUS-CAS $c = \frac{a^2}{b}$.

Ce sous-cas ne présente aucun intérêt particulier; il ne diffère du précédent qu'en ce que $\eta_{\frac{\pi}{2}}$ est nul, et que par conséquent l'axe des x est asymptote à la courbe. Il n'y a jamais qu'un seul rayon singulier.

TROISIÈME SOUS-CAS $c < \frac{a^2}{b}$.

$\eta_{\frac{\pi}{2}}$ est positif; $\omega_{\eta=0}$ et ω_M sont réels. La courbe présente la forme indiquée dans la figure 1, qui a été construite en prenant comme exemple le soufre, dans le plan du macropinacoïde h_1 (100) : $a = 0{,}4907$; $b = 0{,}4464$; $c = 0{,}5107$; $\xi_0 = 0{,}6066$; $\eta_{\frac{\pi}{2}} = 0{,}1377$; $\xi_{\eta=0} = 0{,}6591$; $\omega_{\eta=0} = 39°10'$; $\omega_M = 62°33'$; $\varphi_M = 6°19'$; $\xi_M = 0{,}9169$; $\eta_M = 0{,}1014$ [1].

[1] Les valeurs se rapportent à la raie D du sodium.

Si nous faisons varier φ de 0 à $\frac{\pi}{2}$, en prenant comme région cristalline la portion de la figure située au-dessous de la trace du plan réfringent, les seules portions utiles de la courbe sont les branches RN et R'M'$_1$. Pour $\varphi = 0$ il y a trois directions singulières, l'une dirigée suivant le petit axe OB' de l'ellipse, les deux autres situées de part et

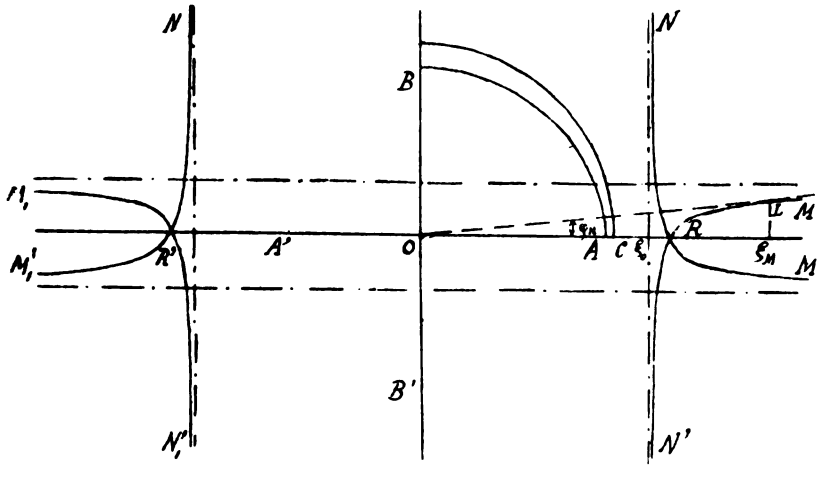


Fig. 1.

d'autre de ce petit axe et formant avec lui des angles égaux à $90° - \omega_{\eta=0}$. Aussi longtemps que $\varphi < \varphi_M$, les trois directions singulières subsistent; celles qui sont fournies par la branche R'M'$_1$ se rapprochent l'une de l'autre à mesure que φ augmente et se confondent lorsque $\varphi = \varphi_M$; cette direction commune fait alors avec OA' l'angle ω_M; quant à la troisième direction elle se rapproche de OA et coïncide avec OA lorsque $\varphi = \frac{\pi}{2}$; si $\varphi_M < \varphi < \frac{\pi}{2}$, la branche RN est la seule qui donne encore un rayon singulier, de sorte

que, entre les limites φ_M et $\frac{\pi}{2}$ il n'y a plus qu'une seule direction de monoréfringence apparente.

Pour que dans le milieu ambiant il soit possible d'observer trois directions singulières sur une même lame cristalline, il faut OR > V (vitesse de la lumière dans le milieu ambiant mesurée en prenant la vitesse dans l'air pour unité); si OL > V > OR, on pourra observer tout au plus deux directions singulières à la fois sur une même lame convenablement taillée; enfin si V > OL on n'en observera jamais qu'une.

Les chiffres donnés plus haut pour le soufre montrent qu'il est impossible de voir à la fois deux — et à plus forte raison trois — directions singulières dans l'air; dans l'eau, on peut en observer deux.

Deuxième cas $c = a$.

Cristaux uniaxes à signe optique positif.

$$\xi_0 = a\,;\ \eta_{\frac{\pi}{2}} = \frac{ab}{a+b};\ \omega_{\eta=0} = 0;\ \xi_{\eta=0} = a\,;$$

$$tg^2\,\omega_M = \frac{\sqrt[3]{a^4b^2} - b^2}{a^2 - \sqrt[3]{a^4b^2}} = \sqrt[3]{\frac{b^2}{a^2}}\,\frac{1-\sqrt[3]{\frac{b^4}{a^4}}}{1+\sqrt[3]{\frac{b^2}{a^2}}} = \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{2}{3}}\left[1+\left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{2}{3}}\right];$$

et :

$$tg\,\varphi_M = \frac{b}{a}\left[1+\left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{2}{3}}\right]^{-\frac{3}{2}} \qquad (1)$$

(1) On voit que l'usage de la variable auxiliaire ω nous a permis de trouver la valeur exacte de φ_M ; M. Césàro (*loc. cit.*, p. 11), qui a éliminé cette variable dans ses calculs, n'a pu déterminer la position extrême du plan réfringent qu'en recourant à des approximations successives.

La courbe affecte la forme représentée dans la figure 2, qui a été construite en prenant le calomel comme exemple. Pour ce minéral, on a :

$$c = a = 0{,}5102\,;\quad b = 0{,}3846\,;\quad \eta_{\frac{\pi}{2}} = 0{,}2193\,;\quad \omega_M = 50^\circ 55'\,;$$
$$\varphi_M = 16^\circ 56'\,;\quad \eta_M = 0{,}1793\,;\quad \xi_M = 0{,}5888.$$

Si nous faisons varier φ depuis 0 jusqu'à $\frac{\pi}{2}$, les seules parties utiles de la courbe sont la portion de droite AN et

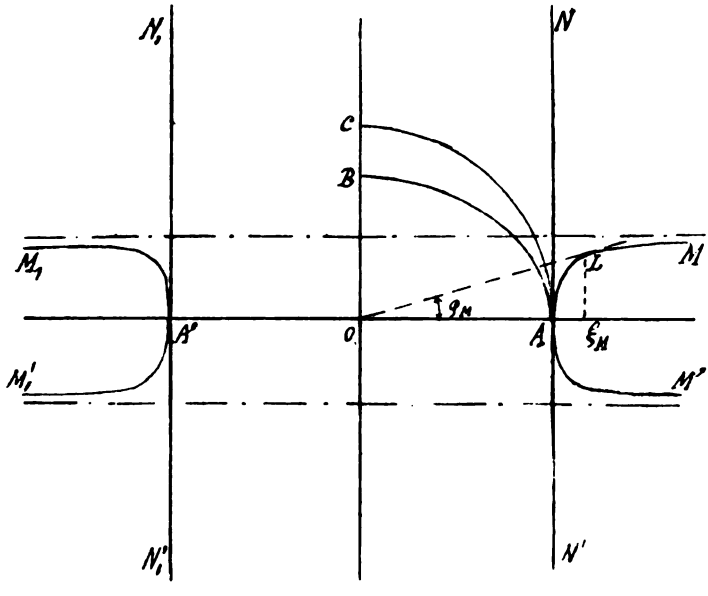


Fig. 2.

la branche $A'M_1'$. On voit que, pour toute position du plan réfringent, l'axe optique OA est une direction singulière de non-division ; lorsque φ est compris entre 0 et φ_M, il y a encore deux autres directions, qui se confondent pour

$\varphi = \varphi_M$ et n'existent plus au delà de cette valeur. Dans l'air le calomel ne peut pas montrer les trois directions singulières, ni même deux.

TROISIÈME CAS $a > c > b$.

Cristaux biaxes, dans le plan des axes optiques. L'ellipse et la circonférence se coupent en quatre points; les coordonnées du point d'intersection situé dans le premier quadrant sont :

$$x_1 = a\frac{\sqrt{c^2 - b^2}}{\sqrt{a^2 - b^2}}, \quad y_1 = b\frac{\sqrt{a^2 - c^2}}{\sqrt{a^2 - b^2}}.$$

On a $c > \xi_0 > x_1$ et $b > \eta_{\frac{\pi}{2}} > y_1$. Si nous faisons croître ω depuis 0 jusqu'à ω_1, ξ diminue depuis ξ_0 jusqu'à x_1 et η diminue depuis $+\infty$ jusqu'à y_1; si ensuite ω croît de ω_1 à $\frac{\pi}{2}$, ξ et η croissent, la première variable depuis x_1 jusqu'à $+\infty$, l'autre de y_1 jusqu'à $\eta_{\frac{\pi}{2}}$.

Cherchons le $\frac{d\eta}{d\xi}$ correspondant à ω_1. $\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_1 = \frac{b^2}{a^2} cotg^3\omega_1$; puisque cette dérivée n'est pas indéterminée, les deux branches ont la même tangente au point (x_1, y_1), et ce point est un point de rebroussement. A la valeur $\omega = \omega_1$ correspond la valeur $\varphi = \varphi_1 = \omega_1$.

Faisons varier φ depuis 0 jusqu'à $\frac{\pi}{2}$; entre les limites $\varphi = 0$ et $\varphi = \varphi_1$, c'est la portion de la courbe située dans le troisième quadrant qui donne les directions singulières; entre les limites $\varphi = \varphi_1$ et $\varphi = \frac{\pi}{2}$, c'est la portion située dans le premier quadrant qui donne ces directions.

Lorsque $c = a$ $\omega_1 = 0$ et $\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_1 = +\infty$; à mesure que c diminue, $tg\,\omega_1$ augmente et $\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_1$ diminue; lorsque $tg\,\omega_1$

devient > 1, $cotg\,\omega_1$ devient < 1 et comme $\frac{b^2}{a^2}$ est une fraction, $\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_1$ est devenu $< tg\,\omega_1$; il y a donc une relation particulière entre a, b et c, moyennant laquelle $\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_1 = tg\,\omega_1$; cette relation est : $c^2 = ab$, d'où :

$$tg\,\omega_1 = \sqrt{\frac{b}{a}}.$$

PREMIER SOUS-CAS $c^2 > ab$.

Exemple : soufre, dans le plan du brachypinacoïde g_1 (010). $a = 0{,}5107$; $c = 0{,}4907$; $b = 0{,}4464$; $x_1 = 0{,}4195$; $y_1 = 0{,}2546$; $\omega_1 = 31°15'$; α_1 (angle que la tangente au point x_1, y_1 fait avec l'axe des x) $= 73° 42'$; $\xi_0 = 0{,}4260$; $\eta_{\text{III}} = 0{,}3034$; $\omega_M = 47°$; $\varphi_M = 31° 46'$; $\xi_M = 0{,}4299$; $\eta_M = 0{,}2662$.

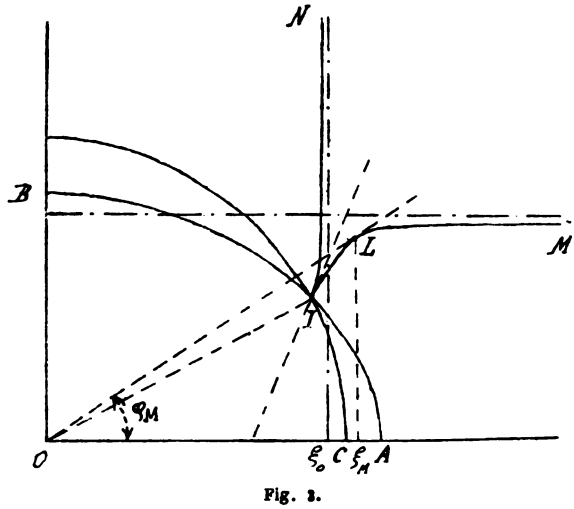


Fig. 3.

La figure 3 représente ce cas, mais n'a pas été construite sur un exemple. Les parties utiles de la courbe sont les

branches I N et $I_2 M_2$ (symétrique de I M par rapport à O). Depuis $\varphi = 0$ jusqu'à $\varphi = \omega_1$, il n'y a qu'une seule direction singulière fournie par la branche $I_2 M_2$: pour $\varphi = \omega_1$ il y en a deux, dont une est parallèle au plan réfringent ; entre $\varphi = \omega_1$ et $\varphi = \varphi_M$ il y a trois directions singulières, qui se réduisent de nouveau à deux pour $\varphi = \varphi_M$: enfin au delà de φ_M, il ne reste plus qu'une seule direction singulière fournie par la branche I N.

Deuxième sous-cas $c^2 = ab$.

$\varphi_M = \varphi_1$, et l'espace à l'intérieur duquel il y a trois directions de monoréfringence apparente se réduit à zéro.

Troisième sous-cas $c^2 < ab$.

$\varphi_1 < \omega_1$ et le point L est situé sur la branche I N, de sorte que $\varphi_M < \omega_1$. Un exemple de ce cas est fourni par l'aragonite, dans le plan du macropinacoïde h_1 (100) :

$a = 0.6533$; $b = 0.5432$; $c = 0.5947$; $x_1 = 0,1006$; $y_1 = 0,5861$; $\omega_1 = 80° 16'$; $\varphi_1 = 14$; $\xi_1 = 0.3112$; $r_{\frac{\pi}{2}} = 0,5863$; $\omega_M = 34° 29'$; $\varphi_M = 68° 32'$; $\xi_M = 0.2626$; $r_M = 0,6676$.

Quatrième cas $c = b$.

Cristaux uniaxes à signe optique négatif. $\xi_0 = \dfrac{ab}{a+b}$

$r_{\frac{\pi}{2}} = b$; $\omega_{\varphi=0} = \dfrac{\pi}{2}$; $r_{\varphi=0} = b$:

$$\cot g^2 \omega_M = \frac{a^2 - \sqrt[3]{a^2 b^4}}{\sqrt[3]{a^2 b^4} - b^2} = \sqrt[3]{\frac{a^4}{b^4}} \frac{1 - \sqrt[3]{\frac{b^4}{a^4}}}{1 - \sqrt[3]{\frac{b^2}{a^2}}} = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{2}{3}} \left[1 + \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{2}{3}}\right]$$

et

$$\cot g\, \varphi_M = \frac{a}{b}\left[1 + \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{2}{3}}\right]^{-\frac{3}{2}}$$

La comparaison de ces formules avec celles du deuxième cas montre qu'elles se déduisent les unes des autres par une simple permutation des axes et des quantités qui s'y rapportent.

La calcite offre un exemple de ce cas :

$$a = 0{,}6728\,;\quad b = c = 0{,}6029\,;\quad \xi_0 = 0{,}3180\,;\quad \omega_M = 33^\circ 50'\,;$$
$$\varphi_M = 69^\circ 27'\,;\quad \xi_M = 0{,}2611\,;\quad \eta_M = 0{,}6966.$$

Dans l'air, la calcite ne peut jamais montrer les trois directions de non-bifurcation. Si la face réfringente est une face de clivage $\varphi = 44^\circ 37'$, et l'axe optique est la seule direction singulière ; or, φ est l'angle de réfraction de ce rayon singulier et cet angle est supérieur à $37^\circ 5'$, angle limite dans l'air du rayon ordinaire, de sorte que sur une lame limitée par des faces de clivage il est impossible d'observer la monoréfringence apparente dans l'air ; c'est ce que l'expérience vérifie : il n'y a pas moyen de faire coïncider les deux images d'un point, quelle que soit l'inclinaison que l'on donne à la plaque ; mais si l'on fait l'expérience sous l'eau, la coïncidence peut être obtenue.

Si nous représentons par o la vitesse du rayon ordinaire et par e la vitesse maxima ou minima, — suivant le cas, — du rayon extraordinaire, enfin par ω et φ les angles que forment avec l'axe optique le rayon singulier et le plan réfringent, on a en général, que le cristal uniaxe soit attractif ou répulsif :

$$tg\,\omega_M = \left(\frac{o}{e}\right)^{\frac{1}{3}}\left[1 + \left(\frac{o}{e}\right)^{\frac{2}{3}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

et

$$cctg\,\varphi_M = \left[1 + \left(\frac{e}{o}\right)^{\frac{2}{3}}\right]^{\frac{3}{2}}$$

Cinquième cas $c < b$.

Cristaux biaxes dans le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe de plus petite élasticité; la courbe présente identiquement la même forme que dans le premier cas, mais les axes sont intervertis.

Premier sous-cas $c < \frac{b^2}{a}$.

Ce sous-cas est analogue au premier cas, troisième sous-cas. De 0 à φ_M, un seul rayon singulier; pour $\varphi = \varphi_M$ deux rayons; puis trois rayons de φ_M à $\frac{\pi}{2}$. Un exemple est fourni par l'aragonite dans le plan du brachypinacoïde g_1 (010) :

$$a = 0{,}6535;\ b = 0{,}5947;\ c = 0{,}5932;\ \xi_0 = 0{,}3028;$$
$$\eta_{\frac{\pi}{2}} = 0{,}6020;\ \eta_{\xi=0} = 0{,}6021;\ \omega_{\xi=0} = 80^\circ\,9';\ \omega_M = 33^\circ 27';$$
$$\varphi_M = 70^\circ 48';\ \xi_M = 0{,}2452;\ \eta_M = 0{,}7042.$$

Deuxième sous-cas $c = \frac{b^2}{a}$

Analogue au premier cas, deuxième sous-cas; l'axe des y est asymptote à la courbe; $\varphi_M = 90^\circ$ et dans toutes les positions du plan réfringent il n'y a qu'un seul rayon singulier.

Troisième sous-cas $c < \frac{b^2}{a}$.

Analogue au premier cas, premier sous-cas; jamais qu'une seule direction de monoréfringence apparente. Exemple : soufre dans le plan de la face terminale p (001).

II

DIRECTIONS SUIVANT LESQUELLES UN RAYON DE LUMIÈRE PEUT PASSER D'UN MILIEU ISOTROPE DANS UN MILIEU CRISTALLIN SANS SUBIR DE DÉVIATION.

Le rayon lumineux reste dans le plan d'incidence ; or, ceci n'est possible que quand le plan d'incidence est parallèle à un des plans principaux de la surface d'onde du milieu biréfringent. L'intersection de la surface d'onde avec un de ses plans principaux se compose d'un cercle et d'une ellipse (nous n'avons pas à nous occuper de la section équatoriale dans un cristal uniaxe) ; le rayon qui correspond à la section circulaire suit la loi de Descartes et ne peut traverser le cristal sans être dévié, si ce n'est quand l'incidence est normale ; nous n'avons donc à considérer que le rayon qui correspond à la section elliptique.

Le plan d'incidence coupe la surface de l'onde du milieu isotrope suivant un cercle de rayon V ; il faut chercher un rayon tel que, si par ses points d'intersection avec l'ellipse et la circonférence de rayon V on mène des tangentes à ces courbes, ces deux tangentes viennent se couper sur la trace du plan réfringent. Mais, il est plus facile de construire la courbe décrite par le point de concours des deux tangentes lorsque le rayon se déplace, et de chercher ensuite les points où la trace du plan réfringent va couper ce lieu géométrique, pour en déduire les directions singulières de non-réfringence apparente par la construction d'Huygens.

Dans le chapitre précédent, j'ai résolu ce problème complètement : je n'ai donc qu'à appliquer ici les résultats auxquels je suis arrivé. Tous les cas que l'on rencontre dans la discussion de ce problème, il est possible de les

réaliser en choisissant des milieux ambiants d'indice convenable ; il n'est, du reste, pas nécessaire de recourir à des milieux moins denses que l'air, car la plus grande valeur de V, qu'il soit nécessaire d'atteindre pour qu'avec un même cristal on puisse réaliser tous les cas, c'est $V > \frac{a^2}{b}$, et aucun cristal n'a une biréfringence assez forte pour que l'on ait $b < a^2$; pour le calomel, par exemple, on a :

$$a = 0{,}5102\,; \quad b = 0{,}3846\,; \quad a^2 = 0{,}2603.$$

Même avec le calomel, on peut donc prendre 1 pour la plus grande valeur de V.

Je me bornerai à considérer le cas où $V > \frac{a^2}{b}$; il est réalisé pour tous les cristaux placés dans l'air. D'après la discussion donnée dans le chapitre premier, quelle que soit la position du plan réfringent, il n'y a jamais qu'une seule direction de non-réfringence apparente. Si la réfraction s'opère sur une des faces de clivage de la calcite, l'angle φ (c'est-à-dire l'angle que le grand axe de l'ellipse forme avec cette face) est égal à 44° 37′ ; $a = 0{,}6728$; $b = 0{,}6029$; et l'angle ω correspondant est donné par l'équation :

$$tg\,\varphi = \frac{b}{a}\,cotg\,\omega\,\frac{b - a\sqrt{a^2 \sin^2\omega + b^2\cos^2\omega}}{a - b\sqrt{a^2\sin^2\omega + b^2\cos^2\omega}}\,;$$

l'expression de $tg\,\varphi$ a été changée de signe parce que, dans le cas considéré, ω et φ étant pris de côtés différents du grand axe de l'ellipse, $tg\,\varphi = \frac{\eta}{\xi}$ est négatif.

Résolvons cette équation par approximations successives, en posant, pour trouver une première approximation, $\frac{b}{a} = 1$. Après cinq opérations, on trouve $\omega = 29°\,35'$ à moins d'une

demi-minute près. L'angle d'incidence correspondant est de :

$$90^\circ - (\varphi + \omega) = 15^\circ 58' \text{ (1)}.$$

Vérification expérimentale de l'angle 15° 58'.

Je fixe sur le goniomètre de Fuess une lame de spath d'Islande, terminée par des faces de clivage, et dont une des faces est couverte d'un écran percé d'une fine ouverture. J'ai commencé par faire coïncider les lignes de visée des deux lunettes ; maintenant, en agissant sur l'appareil de centrage, je rends les faces de la lame parallèles à l'axe du goniomètre, j'amène sur cet axe le centre de l'ouverture pratiquée dans l'écran. et je rends horizontale la section principale; enfin je déplace l'oculaire jusqu'à ce que l'image de l'écran soit parfaitement nette. Après avoir ainsi réglé l'appareil, je limite par une petite ouverture circulaire le faisceau lumineux pénétrant dans la lunette du collimateur; si alors je fais tourner la lame cristalline autour de l'axe du goniomètre, de telle sorte que la lumière y pénètre par l'ouverture de l'écran, je vois passer deux petits cercles lumineux sur le fil horizontal du réticule. Il est facile de voir que, au moment où un de ces cercles passe au centre du réticule, le rayon correspondant traverse la lame sans subir de déviation ; lorsque la lame est perpendiculaire à la ligne de visée commune des deux lunettes, c'est le rayon ordinaire qui passe par le centre du réticule; et si l'image extraordinaire est placée au point de croisement des fils du réticule, le rayon extraordinaire n'est pas dévié, c'est-

(1) Billet (*Traité d'optique physique*. Paris, 1858, t. I, p. 294) calcule cet angle d'une autre manière : il part de la relation générale qui existe entre l'angle de réfraction extraordinaire et l'angle d'incidence, pour en déduire l'incidence sous laquelle $i = r'$; il arrive ainsi à une équation du quatrième degré en $tg\ i$, qu'il résout par tâtonnements.

à-dire que la lame est alors placée dans la position cherchée. L'angle dont il faut la tourner pour passer de la première position à la seconde, est précisément l'angle à mesurer ; j'ai observé ainsi un angle de 15°55'.

III

DIRECTIONS SUIVANT LESQUELLES UNE ONDE PLANE PEUT PASSER D'UN MILIEU ISOTROPE DANS UN MILIEU CRISTALLIN, EN CONSERVANT SA VITESSE NORMALE.

Traçons pour chacun des deux milieux la surface des vitesses normales ; pour le milieu isotrope, cette surface est une sphère de rayon V ; pour le milieu cristallin, elle a pour équation, en coordonnées polaires :

$$\frac{\cos^2 l}{r^2 - a^2} + \frac{\cos^2 m}{r^2 - b^2} + \frac{\cos^2 n}{r^2 - c^2} = 0 \quad (1)$$

Les ondes incidentes dont la vitesse normale ne change pas lors du passage dans le milieu cristallin, sont évidemment normales aux rayons vecteurs de la courbe d'intersection des surfaces (1) et $r = V$. Par leur ensemble, ces rayons vecteurs forment une surface conique :

$$\frac{\cos^2 l}{V^2 - a^2} + \frac{\cos^2 m}{V^2 - b^2} + \frac{\cos^2 n}{V^2 - c^2} = 0,$$

ou bien :

$$\frac{x^2}{A} + \frac{y^2}{B} + \frac{z^2}{C} = 0, \quad (2)$$

avec :

$$A = V^2 - a^2, \quad B = V^2 - b^2, \quad C = V^2 - c^2.$$

Ces directions particulières sont donc les génératrices d'un cône du second degré, dont la forme est du reste

indépendante de la position du plan réfringent. Les quantités A B C peuvent être positives ou négatives, et pour que l'équation (2) représente un cône réel, il faut au moins qu'une de ces trois quantités soit positive et une autre négative ; si nous admettons $a > b > c$, alors $A < B < C$ et par conséquent C est positif et A négatif.

Puisque ces directions sont indépendantes de la position du plan réfringent, si l'onde sort par une face qui n'est pas parallèle à la face d'entrée, sa vitesse normale n'en reste pas moins invariable ; par conséquent, les génératrices de ce cône sont normales aux ondes planes qui traversent un prisme quelconque, taillé dans le cristal, en restant toujours parallèles à elles-mêmes.

A l'intérieur du cristal, le rayon lumineux n'est pas nécessairement perpendiculaire à l'onde réfractée et est donc généralement dévié, mais à sa sortie du cristal, il redevient perpendiculaire au plan de l'onde et sort ainsi parallèlement à la direction d'incidence.

Vérification expérimentale.

Comme milieu cristallin, j'ai pris le spath d'Islande ; $a = b = 0{,}6728$; $c = 0{,}6029$. Comme milieu ambiant, j'ai employé une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, liquide dense à indice de réfraction élevé, et qui se mélange à l'eau en toute proportion ; j'ai étendu d'eau cette solution jusqu'à lui donner un indice intermédiaire entre les indices principaux de la calcite ; le mélange auquel je me suis arrêté avait à 14° C l'indice $n = 1{,}5773$ (déterminé par la raie D au réfractomètre de Pulfrich). De cette valeur de n, on déduit $V = 0{,}6340$. Le cône est de révolution autour de l'axe optique ; l'ouverture de ce cône est $\alpha_{14°C} = 82°8'$.

Je mesure expérimentalement l'ouverture du cône dans les conditions suivantes : je me sers du goniomètre de Fuess comme réfractomètre et j'interpose entre les deux lunettes une cuvette à faces parallèles fixée sur un support mobile et contenant le liquide dont je viens de parler. Si les lignes de visée coïncident et que l'oculaire soit installé sur l'infini, il n'est pas nécessaire que la cuvette soit perpendiculaire à l'axe commun des deux lunettes, pour que l'image de la fente du collimateur coïncide avec le fil vertical du réticule, pourvu que la cuvette soit à faces rigoureusement parallèles. Mais en général cette condition n'est pas exactement remplie, la cuvette forme prisme et produit une légère déviation ; d'où une cause d'erreur que l'on rend la plus petite possible en plaçant la cuvette dans la position du minimum de déviation ; cette cause d'erreur peut, du reste, être éliminée, comme on va le voir.

Puisque la forme du cristal est sans influence aucune sur le résultat de l'expérience, j'ai taillé dans un morceau de spath d'Islande un rhomboèdre complet de quelques millimètres de grosseur. Les faces de ce rhomboèdre forment plusieurs prismes qui donnent chacun un spectre extraordinaire ; or, dans la position de non-déviation des ondes incidentes, tous ces spectres doivent se superposer ; la superposition de tous ces spectres ou, plus spécialement, de toutes les raies spectrales D, est un caractère de non-déviation plus précis que la coïncidence de l'image de la fente avec le fil vertical du réticule. Il n'est donc pas même nécessaire de faire coïncider les lignes de visée des deux lunettes.

Je fixe le petit rhomboèdre sur l'appareil de centrage en l'attachant avec un peu de cire à une tige métallique recourbée (fig. 4), dont l'intermédiaire est rendu néces-

saire par la présence de la cuvette ; j'ai bien soin d'éviter le contact du métal avec la solution mercurique.

Comme l'angle que je me propose de mesurer est l'ouverture du cône, je rends l'axe optique horizontal ; l'angle dont il faut tourner le limbe gradué pour observer la coïncidence des spectres de part et d'autre de la position où l'axe optique est parallèle aux rayons incidents est précisément l'ouverture cherchée du cône.

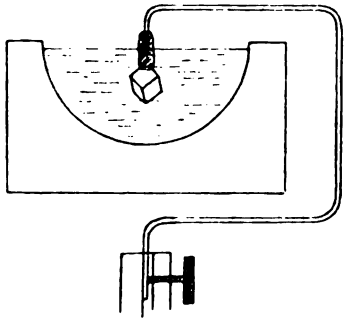


Fig. 4.

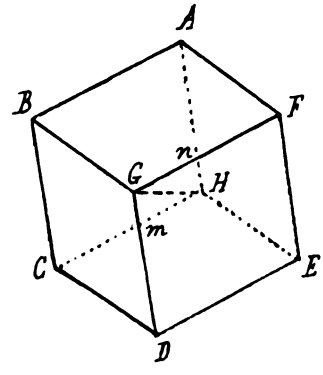


Fig. 5.

Considérons une position quelconque du cristal (fig. 5). A cause de ses petites dimensions, certains rayons tombent sur la lunette oculaire sans avoir rencontré le milieu cristallin ; ces rayons, ainsi que ceux qui ont traversé le cristal dans la région G*n* H*m* (c'est-à-dire sortent par une face parallèle à la face d'entrée) forment une image de la fente qui ne se déplace pas et qui n'est pas dispersée. Quant aux six régions prismatiques A B G*n*, B C*m* G, C D*m*, D E H*m*, E F*n* H et A F*n*, elles donnent chacune un spectre ordinaire et un spectre extraordinaire.

En faisant tourner le cristal autour de l'axe du gonio-

mètre, j'observe deux positions pour lesquelles je vois venir les six spectres extraordinaires de divers côtés du champ et passer en même temps par l'image immobile de la fente ; quant aux spectres ordinaires, ils ne viennent jamais passer par cette image, mais s'en rapprochent jusqu'à la position de déviation minima.

Les spectres formés par les prismes A B G*n* et D E H*m* sont très nets ; les spectres fournis par B C*m* G, E F*n* H, C D*m* et A F*n*, au contraire, ne sont bien visibles que quand le cristal est assez éloigné de la position de non-déviation ; quand on se rapproche de cette position, on les voit devenir de moins en moins lumineux, au point que, au moment de la coïncidence, les spectres des prismes B C*m* G et E F*n* H sont à peine visibles, et ceux des prismes C D*m* et A F n ne le sont plus du tout. Cela provient de ce que, au moment où les spectres se superposent, les faces B C D G et A F E H sont vues très obliquement ; en effet, il est facile de calculer que, pour que ces faces soient parallèles aux rayons incidents, il faut tourner le cristal de 49°30′ à partir de la position où les rayons sont parallèles à l'axe optique, et nous venons de voir que la position de non-déviation doit être atteinte après une rotation de 41°4′.

Le liquide que j'ai employé présente une très forte dispersion ; aussi les spectres sont-ils très étalés : l'étalement est de plus de 10°. J'ai trouvé pour ouverture du cône :

pour l'extrême rouge :	86°,
pour le jaune :	82° (conforme avec l'angle calculé).
pour l'extrême bleu :	66°.

Pour obtenir une plus grande précision, j'ai opéré à la lumière du sodium : les spectres sont alors remplacés

par des lignes très nettes; les positions où ces lignes spectrales viennent se confondre avec l'image immobile de la fente pour ne former qu'une ligne unique peuvent être déterminées à un très petit nombre de minutes près; j'ai observé entre les deux positions un écart moyen de 82°10′ à la température de 14°C [1].

APPENDICE

LOIS DE LA RÉFLEXION INTRA-CRISTALLINE DANS LES CRISTAUX UNIAXES

Soit (fig. 6) I O un rayon extraordinaire incident et M N le plan réfléchissant. Pour trouver le rayon extraordinaire

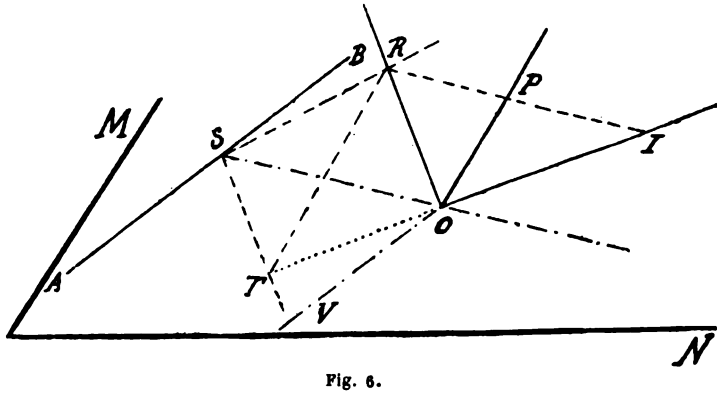


Fig. 6.

réfléchi, décrivons, du point O comme centre, la surface de l'onde extraordinaire; on sait que cette surface est un ellipsoïde de révolution. Prolongeons le rayon I O jusqu'à

(1) Ces expériences ont été faites dans le laboratoire de minéralogie de l'Université de Gand, placé sous la direction de M. le professeur Renard.

sa rencontre en T avec la moitié inférieure de cet ellipsoïde; par T, menons le plan tangent à cette surface; ce plan tangent coupe le plan réfléchissant M N suivant A B ; enfin, par A B menons le second plan tangent qui touche l'ellipsoïde en R ; O R est le rayon réfléchi extraordinaire.

Les points de tangence R et T se trouvent sur la ligne de contact de l'ellipsoïde et du cylindre circonscrit dont les génératrices sont parallèles à A B ; cette ligne de contact est aussi la ligne d'intersection de l'ellipsoïde, avec le plan diamétral conjugué du diamètre O V, parallèle à AB; les rayons O I et O R sont donc contenus dans ce plan diamétral.

Toutes les droites O V sont situées dans le plan M N ; donc, tous les plans diamétraux conjugués passent par une même droite O P, qui est le diamètre conjugué de M N, considéré comme plan diamétral. Nous déduisons de là la loi suivante : *dans la réflexion à l'intérieur d'un cristal uniaxe, un rayon extraordinaire incident, le réfléchi extraordinaire et le diamètre conjugué du plan réfléchissant par rapport à la surface de l'onde extraordinaire sont situés dans un même plan.*

Dans le plan diamétral S O P, la corde de contact R T est parallèle au diamètre conjugué du diamètre passant par S; R T est donc parallèle à O P, et si nous menons la droite R I parallèle à S O, R P = P I. De là, cette seconde loi : *le diamètre conjugué du plan réfléchissant par rapport à la surface de l'onde extraordinaire, est la médiane du triangle formé par le rayon extraordinaire incident, l'extraordinaire réfléchi et une droite parallèle au plan réfléchissant.*

Ces deux lois sont une généralisation des deux lois ordinaires de la réflexion. On voit que la seconde contient la première.

Note sur un gisement d'actinote, aux environs d'Ouro-Preto, à Minas-Geraes (Brésil).

Par M. da Costa-Sena.

Il y a un certain temps que la présence de l'actinote en petits cristaux a été signalée par M. Gorceix, dans une roche talqueuse de la Serra de Caraça et par moi et d'autres ingénieurs dans le calcaire, près de Miguel Burnier, station du chemin de fer centre du Brésil.

En étudiant le gisement de scorodite et le filon de barytine des environs de Antonio Pereira, j'ai trouvé dans un calcaire micacé des échantillons d'actinote en petits cristaux aciculaires, montrant mieux que ceux du Caraça et de Miguel Burnier la structure franchement rayonnante. Ayant toujours en vue de faire l'étude de diverses amphiboles jusqu'ici rencontrées à Minas Geraes, il ne m'a pas été possible de faire la description d'aucun des échantillons connus, n'ayant pu trouver de cristaux qui se prêtent à l'examen goniométrique.

En étudiant dernièrement le gisement de staurotide des environs de S. Sebastião de Marianna, au sujet duquel j'ai déjà publié une note, j'ai cherché à reconnaître celui des actinotes, près du village de Cachoeira do Brumado. Les roches de cette région sont les suivantes : à la base, le gneiss granitoïde, plus ou moins décomposé, sur lequel s'étendent les micaschistes, où l'on trouve, quelquefois, des aiguilles de tourmaline noire. Au-dessus, les schistes micacés avec une grande quantité de grenats almandins souvent altérés où l'on observe pourtant les facettes du trapézoèdre et du dodécaèdre rhomboïdal. Ces schistes sont bien visibles sur une étendue de plus de douze kilomètres. Dans les parties supérieures apparaissent des schistes mi-

cacés moins métamorphiques, riches en staurotide, recouverts par les schistes à séricite, les quartzites et les itabirites. Dans les schistes à staurotide se trouvent intercalées des masses de roches talqueuses, tantôt compactes et employées comme pierre ollaire, tantôt formant un agrégat plus ou moins schisteux et analogue à la roche talqueuse, où se rencontrent les actinotes à Zillerthal.

L'actinote se trouve en abondance, autant dans la roche compacte que dans la roche schisteuse. Je l'ai même trouvée dans un quartzite, séparant les plans de stratification.

C'est dans la roche analogue à celle de Zillerthal qu'existent les plus grands cristaux ; on en observe même quelques-uns de $0^m,08$ de long. Les observations goniométriques m'ont donné les résultats suivants :

$$\widehat{mm} = 124^\circ 45'$$
$$mg^1 = 117^\circ$$

Les cristaux sont de couleur vert clair; éclat vitreux; clivage *m* très facile. Ils fondent facilement au chalumeau en donnant un verre gris. Dureté 5,5. Densité à 21°, 2,98.

Leur composition chimique est la suivante :

SiO^2	56,06
MgO	27,37
CaO	8,26
Na^2O	0,61
Al^2O^3	2,34
FeO	2,71
MnO	1,17
Perte au feu	2,33
	100,85

Les formes que j'ai observées sont mg^1. Il existe à peine, dans quelques-unes, une petite couche d'actinote couvrant des filaments de talc, toujours disposés parallèlement à g^1 ou à m.

Sur la formation secondaire d'amphiboles orthorhombiques dans deux remarquables gisements du Plateau Central.

Par M. A. Lacroix.

Le but de cette note est de signaler deux remarquables gisements d'amphiboles orthorhombiques se présentant dans des conditions particulièrement intéressantes.

Les serpentines de Saint-Préjet-Armandon (Haute-Loire) sont connues par les exploitations d'asbeste qui ont lieu d'une façon intermittente dans le hameau de Coureuges. Ce minéral y forme des masses fibreuses pouvant atteindre un mètre cube, au contact de la serpentine et des mica-schistes ou dans la serpentine elle-même.

Dans le village de Saint-Préjet, près du cimetière, la serpentine renferme des nodules atteignant plusieurs décimètres de diamètre et présentant une composition minéralogique intéressante. Ils sont en effet essentiellement constitués par une anthophyllite alumineuse (gédrite) peu ferrifère d'un jaune doré ou d'un blanc jaunâtre. Ce minéral possède une structure asbestiforme. Ses fibres ayant parfois 6 centimètres de longueur sont implantées perpendiculairement à la surface extérieure du nodule. Tantôt, elles se rejoignent au centre de celui-ci, tantôt elles s'appuyent sur un noyau de serpentine ou de biotite.

A leur périphérie, elles englobent souvent une actinote en prismes d'un beau vert émeraude clair.

Ces nodules sont séparés de la serpentine par une enveloppe de biotite se transformant en vermiculite.

Ils sont distribués irrégulièrement dans la roche : leur analogie de structure avec les pseudomorphoses d'Arvieu, qui vont être décrites plus loin, ne laisse aucun doute sur leur origine secondaire qui est encore affirmée par l'existence, à Saint-Préjet, de filonnets fibreux de gédrite associés à de l'actinote et de la pennine. Ces filonnets atteignant plusieurs mètres de longueur sont souvent en relation avec les nodules, qui peuvent dans certains cas être considérées comme leur renflement. Il n'est cependant pas possible de savoir quel minéral a pu donner naissance à cette gédrite.

C'est probablement à la même origine qu'il y a lieu de rapporter les filonnets fibreux très calcifiés, associés à de la pennine que M. Gonnard m'a signalés dans la serpentine traversée par le tunnel de Valette près Durtol.

Ces nodules sont tout à fait comparables à ceux des serpentines de Dürsntein (Waldviertel) décrits par M. Becke (1).

La gédrite de Saint-Préjet possède les propriétés de celle de Gèdres. L'angle des axes (2V) est voisin de 90° autour de la bissectrice aiguë positive.

Les nombreux échantillons que j'ai étudiés m'ont été obligeamment donnés par M. Bouhard qui m'a en outre fourni les renseignements de gisement consignés plus haut.

Dans l'exploitation de Coureuges, M. Bouhard a recueilli de fort beaux échantillons de bronzite d'un beau jaune d'or rappelant celle de Kupferberg, elle est presque toujours transformée en bastite.

Le second gisement que j'ai étudié se trouve à Arvieu (Aveyron).

Une norite à grands éléments forme au nord de Pentézac, dans le bois de Verdus, à 200 mètres environ de la

(1) *Tschermak Miner , Mittheil.* III, p. 338, 1881.

route allant à Arvieu, une masse affleurant sur quelques mètres seulement au milieu des serpentines, elles-mêmes situées dans des gneiss amphiboliques.

M. Pisani a donné l'analyse de l'hypersthène et du labrador de cette roche, dont les conditions de gisement et la structure ont été étudiées par M. Bergeron (1). Les échantillons que j'ai étudiés personnellement consistent dans une série de blocs que j'ai donnés au Muséum en 1883 (M. Michel Lévy a déterminé la biréfringence de l'hypersthène de l'un d'eux) (2), et dans de nombreux échantillons que M. Gaubert a recueillis récemment sur mes indications.

Cette norite est à grands éléments, l'hypersthène y forme des masses laminaires atteignant 3 centimètres. J'ai observé quelques cristaux à pointements distincts [x (232)] engagés dans le labrador blanc bleuâtre. La roche est par place formée par de l'hypersthène et du labrador; mais ce dernier minéral disparaît souvent, et la roche est alors uniquement constituée par des pyroxènes rhombiques; ceux-ci se présentent sous deux variétés : l'une, la plus fréquente, est d'un noir bronzé foncé (hypersthène) et très riche en inclusions titanifères, l'autre est d'un jaune clair (bronzite) et pauvre en inclusions; les deux variétés passent l'une à l'autre dans un même échantillon. Les associations avec le diallage ne sont pas rares.

Au microscope, on constate que le feldspath est rarement intact; en général, à son contact avec l'hypersthène, on voit une zone d'actinote d'un vert pâle se terminant du côté du labrador par une broussaille de petites aiguilles, qui se rencontrent aussi clairsemées dans sa masse. Souvent du côté de l'hypersthène, apparaît une zone d'antho-

(1) *Annales des Sciences géologiques*, 1889.
(2) *Bull. Soc. de Min.*, VII, p. 45, 1884.

phyllite incolore. Cette zone rappelle celle qui existe autour de l'olivine des gabbros du Pallet, mais elle est dépourvue de toute structure régulière.

Quand la transformation est plus avancée, les produits secondaires sont plus abondants, le feldspath est peu à peu remplacé par de l'actinote en gros cristaux enchevêtrés, au milieu desquels apparaissent parfois des cristaux de grenat incolore. Souvent aussi il se forme de l'albite en grains arrondis, maclés ou non suivant la loi de l'albite. Cette transformation du feldspath est comparable à celle que l'on observe dans les gabbros des Alpes (saussuritisation), elle est remarquable par la grande taille des éléments produits, atteignant parfois plus de 1 millimètre. Ce labrador est souvent en outre piqueté de produits micacés secondaires et le grenat peut s'y former indépendamment de l'actinote; il se voit parfois à l'œil nu, il est d'un jaune rosé.

En même temps que le labrador se transforme, l'anthophyllite gagne de proche en proche dans l'hypersthène. Les fibres d'anthophyllite d'un beau jaune d'or atteignent 1 centimètre de longueur, elles forment une couronne au cristal attaqué, et, quand celui-ci disparaît, les fibres se rejoignent bientôt. L'examen microscopique fait voir les lambeaux d'hypersthène comme transpercés par les longues fibres d'anthophyllite et permet de suivre pas à pas la transformation. Souvent, au milieu d'une gerbe d'anthophyllite on trouve des traînées d'inclusions titanifères de l'hypersthène disparu, orientées non sur leur hôte, mais sur un fragment ancien d'hypersthène non résorbé. Il se passe là un fait remarquable, tout à fait analogue à celui qui s'observe dans les feldspaths des gabbros de Norwège se transformant en dipyre.

Souvent aussi ces inclusions ont elles-mêmes subi des

modifications; on les voit peu à peu se transformer en rutile dont les petits grains et les cristaux sont distribués en abondance dans l'anthophyllite de toute la roche, alors que ce minéral manque dans l'actinote formée aux dépens du labrador. Cette norite présente un des plus remarquables exemples de transformations effectuées dans une roche postérieurement à sa formation; la roche transformée n'a plus aucune analogie minéralogique avec la roche initiale; le gisement de Pentézac a l'avantage bien rare de présenter dans un même échantillon la roche intacte, le terme ultime de sa transformation et de nombreux termes de passage.

J'ai chargé M. Gaubert de rechercher la distribution de ces produits de transformation dans le gisement d'Arvieu : son étude n'a pu être bien complète, l'affleurement de quelques mètres étant presque entièrement couvert par la végétation. Mais les échantillons transformés qu'il a recueillis proviennent tous d'une même diaclase d'environ 8 centimètres de diamètre traversant la norite intacte. Dans sa thèse (1) M. Bergeron a décrit, une roche qu'il donne comme amphibolite à anthophyllite intercalée entre la serpentine et la norite et faisant partie intégrante des schistes cristallins; il tire de l'existence de cette amphibolite un argument pour admettre que la serpentine est intercalée dans les gneiss. La description donnée plus haut ne laisse aucun doute sur la nature de la roche à anthophyllite de ce gisement.

Revue des espèces minérales nouvelles.

Huronite. — M. A.-E. Barlow démontre par l'examen microscopique que la huronite n'est pas un produit d'alté-

(1) Bergeron (*op. cit.*).

ration de la cordiérite, mais un feldspath triclinique voisin de l'anorthite plus ou moins saussurisé. (*Ottawa Naturalist*, vol. IX, n° 2, 1895.)

Footeite. — Minéral monoclinique, se présentant en petits cristaux tabulaires, maclés suivant h^1, associés à la paramélaconite, à la malachite et à la limonite de Copper Queen Mine, Bisbee (Arizona). Couleur bleu pâle. C'est un oxychlorure de cuivre dont la composition est représentée par la formule $CuCl^2$, $8Cu(OH)^6 + 4H^2O$. (G.-A. Koenig. — *Proc. Acad. Philad.*, p. 287. 1891).

Kamarezite. — La kamarezite est un sulfate de cuivre hydraté qui a été trouvé à Kamareza en Attique. Elle se présente en masse cristalline montrant des fissures dans lesquelles on trouve des cristaux orthorhombiques ayant la forme d'aiguilles. Elle a une couleur vert d'herbe, une densité de 3,98 et une dureté de 3. Le clivage est parfait suivant h^1 (100).

Les aiguilles sont souvent terminées par les macrodomes a^1 (101) et $a'^{/2}$ (201). L'angle (100) (101) est égal à 60° et l'angle (100) (201) à 31°.

Le plan des axes est dans g^1 (010). La bissectrice aiguë est perpendiculaire à h^1 (100).

La kamarezite est insoluble dans l'eau, mais elle est soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. Dans le tube fermé, elle perd plus d'eau que la brochantite. La perte commence à 220°.

L'analyse a donné : CuO 51,50, FeO 0,69, SO^3 17,52, H^2O 30,29, ce qui correspond à la formule $3CuO.\ SO^3,\ 8H^2O$.

L'échantillon étudié fait partie depuis longtemps de la collection minéralogique de l'Université de Bonn. (K. Busz, *Sitz.-Ber. d. niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde*, Bonn, 13 nov. 1893 et *Neues Jahrb.*, t. I., p. 115-119, 1895.)

Ascharite. — L'ascharite est un borate de magnésie hydraté amorphe associé à la boracite dans les roches salines de Schmidtmannshall, près de Ascherleben. Sa densité est de 1,85 à 1,95. (*Zeitsch. f. Kryst.*, XXIV, p. 625.)

Tiffanyite. — Inclusions d'hydrocarbures dans les diamants auxquelles la phosphorescence et la fluorescence seraient attribuées. (Kunz, *Trans. N.-Y. Acad. Sc.*, XIV, 1895.)

Josephinite. — Ce minéral a été trouvé dans des grains arrondis d'un sable à Josephine et à Jackson Counties (Oregon). Sa couleur est grise. Il est malléable. Le poids spécifique est 6,204. Ce minéral est magnétique. L'analyse du sable donne :

	(1)	(2)
Fe	23,36	23,09
Ni	60,47	60,43

La formule est $Fe^2 Ni^5$. (W.-H. Melville. *Am. J. of. Sc.*, t. XLIII, p. 509.)

Birmite. — La birmite est une résine fossile se trouvant à Oberbirma dans des schistes postéocènes. Elle se présente en gros morceaux qui possèdent le plus souvent une couleur brun-obscur, cependant quelquefois la birmite est rouge ou jaune de vin clair. La densité varie de 1,030 à 1,095 et la dureté est de 2,5 à 3. Fluorescence bleue. L'alcool en dissout de 5 à 7 0/0, l'éther de 2 à 4, le terpentinol 18 0/0. Les résultats de l'analyse sont les suivants :

C 80,05; H 11,50; O 8,43; S 0,02.

(O. Helm. — *Schriften der naturf. Ges. Danzig*, t. VIII, p. 63. (Ext. du Z. f. K.).

Comptes rendus des publications étrangères.

J.-A. Ippen. — *Sur la formation synthétique de cristaux de cinabre.* (Tsch. Mitth., 14, 114.)

Schrauf a indiqué que dans les essais de synthèse du cinabre on l'obtenait au-dessus de 45° tandis qu'au-dessous de cette température il se formait de la métacinnabarite. L'auteur rend compte de trois essais qu'il a faits pour faire cristalliser le sulfure de mercure dans des solutions de sulfure de potassium ou de sodium et conclut que cette température limite de 45° n'est pas aussi absolue que l'indique Schrauf. H. Goguel.

F.-W. Clarke. — *Constitution des zéolites. (Am. J. of Sc.)*, t. XLVII, 1894.

La théorie de la constitution des zéolites est basée sur les mêmes principes que celles que l'auteur a établies pour les micas, les chlorites, etc.

Ces silicates dérivent d'un sel normal d'alumine $Al^4(SiO^4)^3$ ou $Al^4(Si^3O^8)^3$, les radicaux acides SiO^4 et Si^3O^8 pouvant se remplacer l'un l'autre.

Dans un mémoire sur la structure chimique des silicates naturels, M. Clarke avait appliqué cette théorie aux feldspaths. L'albite, composé sodique ($AlNaSi^3O^8$), était regardée comme le premier dérivé du sel inconnu $Al^4(Si^3O^8)^3$ et l'anorthite comme l'orthosilicate correspondant contenant de la chaux. Les formules peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} \diagup Si^3O^8 - Na^3 \\ Al - Si^3O^8 - Al \\ \diagdown Si^3O^8 - Al \end{array} \qquad \begin{array}{l} \diagup SiO^4 \equiv Al \\ Al - SiO^4 \equiv Al \\ \diagdown SiO_4 \equiv Ca \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; Ca \\ \quad\;\; | \\ \diagup SiO^4 \equiv Al \\ Al - SiO^4 \equiv Al \\ \diagdown SiO^4 \equiv Ca \end{array}$$

De ces deux formules, on peut faire dériver celles de beaucoup de zéolites, le sel sodique pouvant être remplacé par un orthosel et le sel calcique par un trisilicate corres-

pondant. Le sel orthosodique serait isomère de la néphéline, mais le composé calcique contenant Si^3O^8 est purement hypothétique. Toute l'eau des zéolites est considérée comme eau de cristallisation. Si l'on représente les groupes SiO^4 et Si^3O^8 par X, le plus grand nombre des zéolites peut être rapporté à deux groupes ayant les formules générales suivantes :

$$\text{I} \begin{cases} Al^6\ X^6\ R^{16},\ n\text{aq}. \\ Al^3\ X^6\ R^{16},\ n\text{aq}. \end{cases}$$

$$\text{II} \begin{cases} Al^4\ X^6\ R'^{12},\ n\text{aq}. \\ Al^2\ X^3\ R'^6,\ n\text{aq}. \end{cases}$$

Les formules montrent qu'elles correspondent aux deux molécules feldspathiques (albite et anorthite) dont la constitution a été donnée, mais elles en diffèrent par la quantité d'eau. Il est à remarquer que beaucoup de zéolites donnent de l'anorthite par fusion, ce qui appuie les relations des formules données avec celles des feldspaths. Négligeant la distinction entre l'eau de cristallisation et l'eau de constitution, et laissant de côté les sels de baryum et de strontium, on est conduit aux formules suivantes :

1er groupe.

Thomsonite		$Al^6(SiO^4)^6\ (Ca\ Na^2)^1$,	$7H^2O$
Gismondine		$Al^6(SiO^4)^6\ (Ca\ K^2)^3$,	$12H^2O$
Phillipsite		$Al^6\ X^6\ Ca\ R^{14}$,	$15H^2O$
Levyne		$Al^6\ X^6\ Ca^3$,	$15H^2O$
Chabazie	A.	$Al^6\ X^6\ Ca^3$.	$18H^2O$
	B.	$Al^3\ X^3\ Na^3$,	$9H^2O$
Gmelinite		$Al^3\ X^3\ Na^3$,	$9H^2O$
Hydronéphéline		$Al^3\ (SiO^4)^3\ Na^2.H.$,	$3H^2O$
Offrétite		$Al^3\ X^3\ R^{13}$,	$8H^2O$,

2e groupe.

Foresite	$Al^4(SiO^4)^6\ CaH^{10}$.	H^2O
Scolézite	$Al^4(SiO^4)^6\ Ca^2H^8$..	$2H^2O$
Laumonite	$Al^4\ X^6\ Ca^2H^8$.	$4H^2O$
Heulandite	$Al^4\ X^6\ Ca^2H^5$.	$6H^2O$
Epistilbite	$Al^4\ X^6\ Ca^2H^8$.	$6H^2O$
Stilbite	$Al^4\ X^6\ Ca^2H^8$.	$8H^2O$
Faujasite	$Al^4\ X^6\ Na^2CaH^8$.	$15H^2O$
Natrolite	$Al^2(SiO^4)^3\ Na^2\ H^4$.	

S.-L. Penfield et J.-H. Pratt. — *Effet de la substitution mutuelle du manganèse et du fer sur les propriétés optiques de la lithiophyllite et de la triphyline.* (Am. J. of Sc., nov. 1895, p. 387.)

La lithiophyllite ($Li\ Mn\ PO^4$) et la triphyline ($Li\ Fe\ PO^4$) sont isomorphes, comme l'ont montré les recherches de Penfield et de Wells. Les propriétés optiques subissent des modifications considérables quand on remplace le manganèse par le fer et réciproquement. L'augmentation de la quantité de fer et par conséquent la diminution du manganèse dans la lithiophyllite produit une élévation des indices de réfraction et comme conséquence un plus grand angle des axes optiques.

Les mesures faites avec la lumière jaune montrent que le minéral renfermant de 5 à 27 parties 0/0 de fer a le plan des axes optiques dans *p* (001) ; s'il en contient de 27 à 35, ce plan devient parallèle à h^1 (100).

Ludeking (C.). — *Synthèses de la Crocoïse et de la Phénichroïte. Am. Journ. of Science*, 3e série, XLIV, 1892 (p. 57).

La synthèse de ces deux minéraux s'obtient en exposant à l'air pendant plusieurs mois une solution de chromate de plomb et de potasse caustique dans un vase plat.

Il est possible d'obtenir par la même méthode des cristaux de (2PbO) (H_2O) en exposant à l'air pendant plusieurs mois une solution saturée de litharge dans la potasse caustique.

A. Liversidge. — *Boléite de la Nouvelle-Galles du Sud.* Journ. and Proc. Roy. Soc. N. S. W., 1894, t. XXVIII, p. 94.

Le boléite se trouve dans une mine au sud de Broken Hill, associé à de l'hématite et à du quartz. Elle possède une couleur bleue indigo et se présente en cubes avec un clivage cubique parfait.

Les analyses du minéral exécutées par MM. Carmichael et Armstrong, ont donné les résultats suivants :

Ag 8,25, Pb 47,2, Cu 19,2, Cl 13,50, O (calculé) 6,10, H^2O (calculé) 5,44. Total : 99,69. Densité : 5,02.

Ces résultats concordent avec ceux que Mallard et M. Cumenge ont publié antérieurement. M. Liversidge en déterminant la quantité d'eau, directement, trouve 6,39.

J. Casares. — *La présence du fluor dans certaines eaux minérales.* (Zeit. Anal. Chem., 1895, t. XXXIV, p. 546).

Les eaux minérales sulfureuses de Lugo (Galicie) et de Guitiriz (Espagne), contiennent du fluor. Les eaux de Guitiriz donnent par la méthode de Fresenius $0^{gr},02344$, $0^{gr},02806$ et $0^{gr},02277$ fluorure de sodium par litre ; par la méthode de M. Carnot, la quantité de fluorure obtenue est plus grande : $0^{gr},0268$. Les eaux de Lugo contiennent à peu près la même quantité de fluor que celles de Guitiriz. Une analyse a donné 0,0249.

C.-B. Brown et J.-W. Judd. — *Les rubis de Burma.* (Pr. Roy. Soc., t. LVII, p. 387, 1895.)

M. B. Brown a pu visiter, en 1887, Burma et ramasser les matériaux nécessaires à une étude pétrographique et minéralogique. Les gisements de rubis se trouvent à 90 miles N.-N.-E. de Mandalay et à 11 miles E. du poste militaire de Thebagetkin, sur le Irrawaddy. La région explorée a environ 26 miles de long et 12 de large.

Le principal gisement du rubis est dans le district de Mogok. Les travaux actuels pour l'exploitation des rubis s'étendent sur une surface de 45 miles carrés. Les anciens travaux se faisaient sur une aire plus étendue (66 miles carrés). Les parties les plus exploitées se trouvent dans les vallées de Mogok, de Kathay et de Kyatpyen. Les montagnes de la région sont constituées par des roches gneissiques et granulitiques dans lesquelles se trouvent des bancs de calcaire cristallin. C'est dans ces bancs que se trouve le corindon se présentant sous des formes variées : rubis, saphir, améthyste orientale, topaze orientale, etc. A ce minéral sont associés le spinelle avec ses colorations diverses (rouge, pourpre, brun, noir, etc.); le zircon (rare); les grenats, très abondants à certains endroits; une apatite bleue; plusieurs espèces de feldspath; le quartz; le mica (phlogopite, fuchsite, muscovite et leurs produits secondaires appelés hydro-micas); l'hornblende et l'arfvedsonite; l'augite (sahlite, diopside et œgyrine); l'enstatite (bronzite et hypersthène); la wollastonite; le lapis-lazuli; la fibrolite; la scapolite; le graphile; la pyrrhotine.

Les auteurs font remarquer qu'aucun silicate contenant du fluor ou du bore ne se trouve dans ce gisement.

Le Secrétaire, gérant, P. GAUBERT.

PARIS. — IMPRIMERIE CHAIX (SUCC. B), RUE DE LA SAINTE-CHAPELLE, 5. — 356-96.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 3.

Compte rendu de la séance du 19 mars 1896.

PRÉSIDENCE DE M. HAUTEFEUILLE.

M. LE PRÉSIDENT proclame membre de la Société M. BIZARD, demeurant à Paris, 6, place de l'Odéon, présenté dans la séance précédente par MM. A. Lacroix et de A. de Lapparent.

M. LE PRÉSIDENT présente à la Société, au nom de M. A. LACROIX, le deuxième fascicule du tome I de la *Minéralogie de la France et de ses colonies*.

M. CH. FROSSARD offre à la Société un mémoire sur les marbres des Pyrénées.

M. LE PRÉSIDENT a reçu la lettre suivante de M. CHAPER :

« Empêché par une maladie, qui s'est prolongée beaucoup plus que je l'aurais voulu, de suivre les séances de la Société, je viens bien tardivement vous demander l'inser-

tion à notre *Bulletin* d'une note rétablissant très brièvement la réalité d'un fait qui a été remis en discussion dans le *N. Jahrb.* de 1893, p. 139, par M. Stelzner relatant l'opinion de M. R. Bruce Foote, émise dans le *Rec. Geol. Surv. of India*, XXII, 1889, p. 39.

» Il y est allégué (voir *Bulletin Soc. Fr. Minéralog.*, 1895, p. 72) que M. Chaper *a dû être la victime d'une mystification : que ni diamant, ni saphir, ni rubis n'existent à cet endroit.*

» Lorsque j'ai été chargé en 1881 des recherches dont j'ai fait connaître le résultat sommaire dans les Comptes Rendus et dans notre *Bulletin*, je ne me suis pas dissimulé que j'avais de bien grandes chances d'être entouré de pièges. Je cherchai à m'en garantir en multipliant les précautions, mais je sentais bien que quelles qu'elles fussent, il était toujours possible de me tromper. Aussi me posais-je dès le début de ma mission l'inquiétante question de savoir ce que j'aurais à faire si j'obtenais des résultats favorables, c'est-à-dire si je me trouvais amené à formuler l'avis que l'exploitation du diamant pouvait être fructueuse.

» Je ferai remarquer que la seule *gemme* qui m'eût été signalée était le diamant. Il n'avait jamais à ma connaissance été fait allusion à l'existence du corindon, de quelque couleur qu'il fût.

» La façon dont les choses tournèrent me délivra de toute inquiétude.

» Mes fouilles, faites en des points très divers, me donnèrent deux seuls échantillons de diamant et deux ou trois échantillons de corindon amorphe légèrement teinté en bleu. *Le tout sans aucune valeur.*

» Je ne me fis pas faute de le faire connaître à mon guide et aux ouvriers. Aucune tentative ne fut faite pour me faire faire de nouvelles fouilles.

» Je considère comme complètement inadmissible que, si

l'on avait compté sur la réussite d'une supercherie, on l'eût aussi mal organisée.

» Je tiens donc pour certain que la tradition, d'après laquelle les environs immédiats du village de Wajra-Karour contiennent des roches diamantifères, repose sur une base réelle.

» Il est bien évident que la preuve absolument irréfutable du fait matériel est encore à fournir sous la forme d'un échantillon de roche contenant enclavé et « serti » un cristal ou fragment de diamant.

» Mais, jusqu'à nouvel ordre, mon affirmation d'un fait *positif*, avec sérieux commencement de preuve à l'appui, vaut au moins autant que la pure et simple négation mentionnée dans notre *Bulletin*. »

Sur le sphène de la syénite du Lauvitel (Isère).

Par M. P. Termier.

On trouve dans un certain nombre de collections françaises des échantillons d'une belle roche à amphibole et mica noir, découverte par M. Albertazzo sur la rive occidentale du lac Lauvitel, près Le Bourg-d'Oisans (Isère). Quelques-uns de ces échantillons montrent à l'œil nu de petits cristaux d'un sphène jaune de miel.

La roche en question, dont je fais en ce moment une étude détaillée, est une *syénite à mica noir*, essentiellement formée de mica noir hornblende et microcline. Elle est toujours très riche en sphène, et, sur certains points, les cristaux de sphène atteignent d'assez grandes dimensions et deviennent mesurables. Je citerai notamment la base des escarpements qui dominent Vivaras, au nord-ouest du lac, et à peu de distance du chemin muletier. En ce point, qui

est très facilement accessible, la syénite est fréquemment altérée et friable, et le sphène s'isole assez bien des autres minéraux, malgré sa grande fragilité.

La longueur de ces cristaux de sphène est généralement inférieure à cinq millimètres. On en trouve cependant qui atteignent un centimètre. Mais ce sont les petits cristaux, ayant de 3 à 5 millimètres de longueur, qui donnent les meilleures mesures.

La couleur habituelle est le jaune de miel, tirant sur le brun plutôt que sur le blanc. Les cristaux sont opaques. L'éclat est vitreux et très vif sur les faces $d^{1/2}(111)$ et $p(001)$, un peu gras et assez faible sur les autres faces.

Les formes simples constatées avec précision sont les suivantes : p (001), m (110), h^1 (100), $d^{1/2}$ (111), d^1 (112), en adoptant les axes habituels, dont les paramètres sont :

$$a : b : c = 0,755 : 1 : 0,854.$$

Un cristal a montré, en outre, deux très petites facettes dans la zone $pm(001)(110)$. L'une de ces facettes est comprise entre $m(110)$ et $d^{1/2}(111)$: sa notation est (883) ou $d^{3/16}$. L'autre est au delà de $p(001)$, mais très rapprochée de cette face : sa notation est $(33\overline{20})$ ou $b^{10/3}$. Mais les facettes en question sont trop petites pour que les notations ci-dessus puissent être considérées comme certaines. Il n'est pas impossible, par exemple, que la première des facettes en question soit $(221) = d^{1/4}$, au lieu de $(883) = d^{3/16}$; auquel cas elle appartiendrait à une forme connue du sphène. De même, il est possible que la facette voisine de $p(001)$, soit $(11\overline{6}) = b^3$, au lieu de $(33\overline{20}) = b^{10/3}$.

Les notations $(883) = d^{3/16}$ et $(33\overline{20}) = b^{10/3}$ me paraissent cependant beaucoup plus probables, car l'erreur sur les angles que les facettes en question font avec la face p ne semble pas pouvoir dépasser un demi-degré.

En tout cas, le sphène du Lauvitel présente une forme nouvelle, très voisine de $p(001)$ et qui est, soit $(33\bar{2}0) = b^{10/3}$ soit $(11\bar{6}) = b^3$. Il présente ainsi, suivant toute vraisemblance, au voisinage de la forme connue $d^{1/4}(221)$, une deuxième forme nouvelle qui serait $(883) = d^{3/16}$.

Voici d'ailleurs le tableau des angles vrais, mesurés et calculés :

		Mesurés.	Calculés.
$(111)(1\bar{1}1)$ ou	$d^{1/2}d^{1/2}$	136°17′	136°12′
$(111)(100)$	$d^{1/2}h^1$	145°	144°56′
$(110)(1\bar{1}0)$	mm	114°2′	113°31′
$(110)(111)$	$md^{1/2}$	153°	152°46′
$(001)(111)$	$pd^{1/2}$	142°15′	141°44′
$(001)(112)$	pd^1	154°19′	154°19′
$(001)(883)$	$pd^{3/16}$	127°24′	127°15′
$(001)(33\bar{2}0)$	$pb^{10/3}$	168°12′	168°36′

La plupart des cristaux bien visibles présentent l'aspect habituel du sphène des syénites, résultant de la prédo-

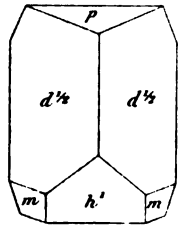


Fig. 1.

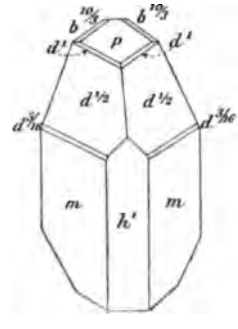


Fig. 2.

minance des faces $d^{1/2}$ sur les faces m. Cette disposition est celle de la figure 1. La figure 2 montre une disposition

moins fréquente dans les gros cristaux, mais qui semble au contraire devenir habituelle dans les très petits échantillons. Les faces p, $d^{1/2}$ et m y ont un développement comparable, souvent même presque égal.

Il faut remarquer l'absence, ou tout au moins l'extrême rareté de la forme o^2 (102), qui est au contraire, comme chacun sait, la forme dominante des cristaux des filons de l'Oisans. De même, les macles suivant h^1 (100), si fréquentes dans les cristaux des filons, semblent très rares dans ceux de la syénite du Lauvitel.

Dans les cristaux microscopiques, on observe le plus souvent un développement considérable de la face p (001). Les cristaux sont alors très aplatis parallèlement à cette face, et leur minceur est souvent extrême (parfois moins de $\frac{1}{1000}$ de millimètre). Un fait intéressant, c'est la tendance de ces très petits cristaux tubulaires à s'accoler les uns aux autres pour former une table de même épaisseur, mais de plus grande surface, tous les cristaux ainsi assemblés (ou plutôt qui tendent à s'assembler ainsi) ayant la même orientation cristallographique. Dans la microcline, qui a cristallisé après tous les autres éléments de la roche et qui sert de *mésostasis*, on voit ainsi, au microscope, des groupes de petites lamelles de sphène, d'une minceur extraordinaire, placées dans un même plan réticulaire du microcline, et, *même quand elles ne sont pas jointives*, orientées de la même façon. C'est une sorte de structure pegmatitique; mais, comme un même microcline renferme beaucoup de ces plans chargés de petits sphènes, et qu'il ne semble pas y avoir de relation entre les orientations des sphènes de deux plans voisins, c'est une combinaison de la structure pegmatitique et de la structure pœcilitique.

Les plans réticulaires du microcline qui se chargent ainsi de sphène ne sont probablement pas choisis au hasard,

mais je n'ai pas pu deviner la loi qui les détermine. Ce ne sont point des plans de clivage.

Quelquefois, mais rarement, la surface où se sont ainsi groupées les petites lamelles de sphène, est un peu courbe.

J'ai dit plus haut que la minceur de ces tablettes de sphène peut descendre au-dessous de $\frac{1}{1000}$ de millimètre. Comme elles sont susceptibles de s'accoler de façon à composer une table plus large, la surface de cette table résultante peut être relativement grande (plusieurs dixièmes de millimètre) sans que l'épaisseur soit augmentée. On a alors au microscope, l'impression de longues aiguilles de sphène lardant les cristaux de microcline.

Ces faits ne peuvent se comprendre qu'en admettant une cristallisation presque simultanée du sphène et du microcline. Il suit de là que, dans la syénite de Lauvitel, il s'est formé du sphène pendant toute la durée, ou à peu près, de la cristallisation de la roche. Les cristaux de sphène les plus anciens sont moulés par le mica noir et la hornblende; d'autres, plus récents, moulent la hornblende et le mica noir ou sont inclus dans le feldspath.

La teneur en acide titanique, et par conséquent la richesse en sphène, est assez variable d'un point à l'autre du gisement du Lauvitel. Il y a d'ailleurs plusieurs affleurements de syénite; et, d'un affleurement à l'autre, la roche éruptive présente de notables variations de composition.

Note sur la Thaumasite.

Par M. F. Pisani.

Ce minéral intéressant a été décrit en 1878 par MM. Nordenskiöld et Lindström. Il a été trouvé en Suède en petites masses blanches, compactes, remplissant les cavités d'une roche.

Sa composition, établie par trois analyses concordantes, est celle d'un silico-carbonate-sulfate de chaux hydraté, correspondant à la formule

$$CaO, SiO^2 + CaO, CO^2 + CaO, SO^3 + 14\ HO.$$

L'examen au microscope, fait par ces minéralogistes et par Cohen, avait démontré l'homogénéité de la matière qui a une structure fibreuse. Cependant des doutes avaient été émis sur la véritable nature de ce curieux minéral, qui aurait pu être un mélange de trois minéraux.

Dernièrement ce même minéral a été trouvé à Paterson New-York (États-Unis), et devait être décrit ce mois-ci par M. S. L. Penfield, de Yale Collége. Ayant reçu récemment plusieurs échantillons de thaumasite, il m'a paru intéressant d'en faire également l'analyse afin de constater sa composition si étrange.

Les échantillons que j'ai reçus sont de deux sortes : les uns en masses finement lamello-fibreuses, ressemblant à de l'anhydrite, et les autres en lamelles allongées plus distinctes et friables, rappelant assez la structure de l'alunogène.

Au microscope, la matière semble homogène et clinorhombique.

L'acide chlorhydrique étendu dissout facilement ce minéral, avec effervescence et dépôt de silice. Lorsqu'on le laisse quelque temps avec de l'eau distillée, on ne parvient à dissoudre que de très *petites* quantités de sulfate de chaux, ce qui peut tenir à la facile décomposition du minéral.

Ce qui montre bien que c'est là une espèce distincte et non un mélange, c'est qu'on retrouve dans la nouvelle localité la même composition que pour celle de Suède.

sauf une différence *très faible* pour la quantité de silice et d'eau.

D'ailleurs la grande quantité d'eau que contient ce minéral est incompatible avec la supposition d'un mélange de gypse et de wollastonite ou de pectolite. Les seuls minéraux associés à la thaumasite, et cela sur quelques échantillons, sont la heulandite et la pectolite en partie bien distinctes et bien caractérisées. Chauffé à 100°, le minéral ne perd presque rien.

L'analyse a été faite sur la variété la plus cristalline, elle a donné :

		Oxygène.
Acide silicique	8,95	4,77
Acide carbonique	8,25	5,95
Acide sulfurique	12,60	7,55
Chaux	27,30	1,78
Eau	43,70	38,60
Alumine, fer	0,30	
	101,10	

Ce qui conduit à la formule :

$$2CaO\ (SiO^2,\ CO^2) + CaO,\ SO^3 + 16aq.$$

Dans la thaumasite de Suède on avait trouvé un centième en plus de silice, un centième en moins d'acide carbonique et un peu moins d'eau ; sa formule donnait :

$$SiO^2\ 9{,}93\ CO^2\ 7{,}28\ SO^3\ 13{,}25\ CaO\ 27{,}82\ HO\ 41{,}72.$$

J'ai fait également un essai sur le minéral plus compact, et il m'a donné presque la même quantité d'acide sulfurique, de chaux et d'eau.

On peut donc considérer la thaumasite comme un minéral bien distinct et fort intéressant pour sa composition.

M. E. Bertrand présente les observations suivantes :

Lorsque j'ai reçu, en 1880, des échantillons très impurs de thaumasite, j'ai publié dans le *Bulletin* (1880, n° 6, p. 159) une note disant que je considérais ce minéral comme étant un mélange de chaux carbonatée, de gypse, et probablement de wollastonite.

Ayant reçu plus tard de bons échantillons de thaumasite, j'ai pu constater que ce minéral n'était pas un mélange, comme je l'avais cru, mais que c'était un minéral uniaxe, négatif, dont j'ai donné les indices de réfraction, qui sont approximativement pour la lumière jaune $\omega = 1,503$ $\varepsilon = 1,467$.

Voir : Geolog. Fören. i Stockholm förhand, 1887, n° 106, page 36.

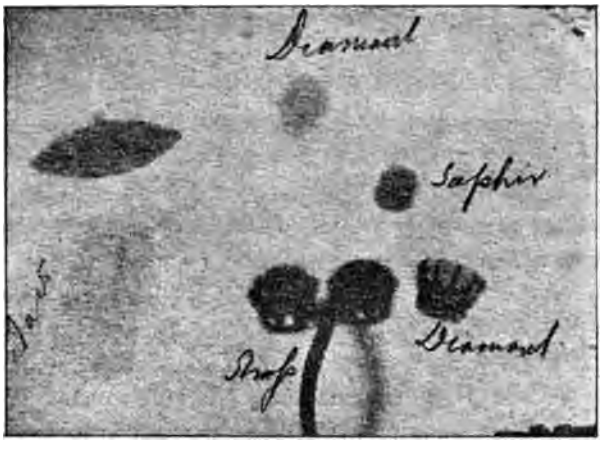
Influence des rayons de M. Rœntgen sur les minéraux.

Par M. V. C. Doelter.

Les rayons découverts par M. Rœntgen peuvent avoir dans quelques cas leur application en minéralogie. On peut très bien distinguer le diamant de ses imitations (topaze, quartz, pierre de strass) : le premier est transparent, les derniers sont opaques; dans les bijoux qu'on ne pourrait distinguer autrement, une photographie avec les rayons Rœntgen laisse distinguer facilement le diamant de toutes ses imitations. Le corindon se distingue aussi des imitations de verre ou de minéraux bleus (tourmaline bleue, spinelle), quoique moins nettement que dans le cas précédent. Même dans les pierres épaisses, on peut distinguer les inclusions qu'on ne voit pas à la loupe et qu'on ne peut analyser avec le microscope: ainsi, une opale de 2 millimètres d'épaisseur

laissait voir des inclusions de pyrite qu'on ne pouvait découvrir d'une autre manière.

La transparence des différents minéraux pour les rayons Rœntgen varie, selon mes expériences, beaucoup, sans qu'on eût pu découvrir un rapport avec les autres propriétés. M. Rœntgen avait cru énoncer une loi selon laquelle la transparence est en raison inverse du poids spécifique. Cette loi doit être modifiée pour les miné-



raux dont la densité est au-dessous de 5. Le diamant, la graphite, le jais, quoique de densités très différentes, sont également transparents. L'ambre, l'écume de mer, quoique de densités à peu près égales, sont, la première très transparente, la seconde beaucoup moins; le kaolin est un peu plus transparent que l'écume de mer, l'asbeste à peu près également. Le soufre et le réalgar (densité 3,2) sont tout à fait opaques, ainsi que la baryte (4,5); l'opale est plus transparente. L'émeraude, l'épidote, le grenat, l'orthose sont opaques; le mica, l'analcime, l'amphibole le sont

moins. La blende est plus transparente que la céruse et que le fluorite et la rutile. Même en plaques minces, les différences de transparence subsistent encore.

Sur un cristal de labrador du gabbro de Minnesota.

Par M. N.-H. Winchell.

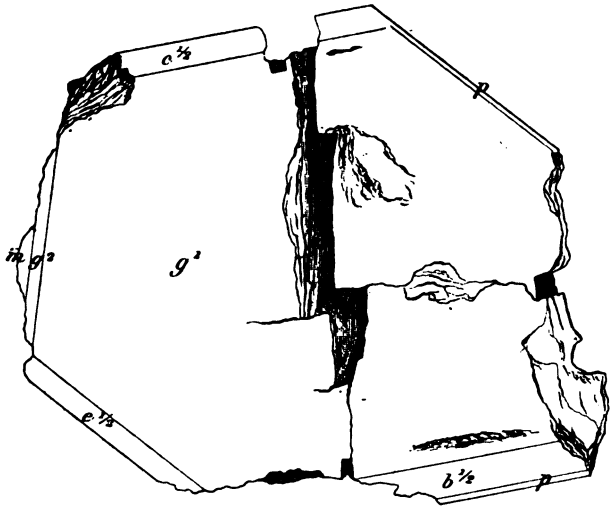
On sait que le long du côté nord-ouest du lac Supérieur se trouve une série de petites montagnes composées principalement de gabbro. Des blocs détachés de ce dernier se trouvent englobés dans les roches volcaniques plus récentes et transportés à plusieurs miles par l'épanchement de ces roches. Le gabbro et ces roches appartiennent à des âges différents, mais ils sont tous les deux de l'âge taconique ou du cambrien inférieur. On observe quelquefois des poudingues formés d'enclaves de gabbro dans les laves.

J'ai trouvé, en 1887, à Beavev Bay Minnesota, un bloc séparé du gabbro et composé de très grands éléments. Parmi ces derniers se trouvent quelques cristaux de feldspaths assez remarquables, que j'ai extraits, et j'ai le plaisir de montrer le plus parfait à la Société. Il offre une macle de Carlsbad et il présente plusieurs angles et faces qui ont été déterminés. Le cristal est représenté dans la figure en grandeur naturelle. Des plaques minces taillées au hasard montrent rarement la macle de l'albite.

Le cristal a une épaisseur de 15,25 millimètres et sa largeur entre les bases, est de 67,5 millimètres.

Les caractères optiques et chimiques ont été pris sur un autre cristal, extrait en même temps de la même enclave, dont les dimensions étaient considérablement plus grandes, mais malheureusement il était cassé.

La densité prise dans l'iodure de méthylène, mélangé d'éther sulfurique, est 2,72. La couleur est grise et les cristaux sont très purs avec un aspect vitreux.



La poudre du cristal cassé offre de petites lames de clivage, qui montrent très nettement, non seulement la pureté de la matière, mais aussi les extinctions suivantes :

Extinction sur g^1 (010), 25° à 27°,
Extinction sur p (001), 7° à 11°.

Un essai microchimique donne de nombreux microlites de fluo-silicate de chaux, et plusieurs de fluo-silicate de soude. On a fait bouillir une petite quantité de la poudre fine pendant une heure dans l'acide chlorhydrique. Les fragments ont montré une attaque assez faible, sans détruire la propriété de polarisation.

Les faces extérieures qui sont conservées suffisamment pour mesurer les angles conventionnels sont indiquées sur la figure, ce sont :

p (001), g^1 (010), m $(1\bar{1}0)$, t (110), g^2 (130), $(1\bar{3}0)$, $b^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$, $c^{1/2}(\bar{1}11)$, $e^{1/2}$ (021).

Les mesures n'ont pu être prises qu'au goniomètre d'application; elles ne sont suffisantes que pour la détermination de la position des faces. L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

SiO^2 50,75; Al^2O^3 32,80; Fe^2O^3 0,22; FeO; CaO 13,69; MgO 0,04; K^2O 0,12; Na^2O 2,60. Total, 100,22.

Calculée comme plagioclase, cette composition indique un felspath entre Ab_1An_2 et Ab_1An_3 ou labrador-bytownite [1].

---

(1) Laboratoire de Minéralogie de M. A. Lacroix, du Muséum.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 4.

Compte rendu de la séance du 9 avril 1896.

PRÉSIDENCE DE M. HAUTEFEUILLE.

M. LE PRÉSIDENT annonce les présentations de MM. André COLANI, demeurant à Paris, 19, rue Vauquelin, présenté par MM. Ch. Friedel et M. Mieg; STÖBER, assistant de minéralogie à l'Université de Gand, présenté par MM. Gosselet et Barrois.

M. PISANI montre à la Société des échantillons :

1° De lawsonite de Marin Co (Californie);

2° De northupite de Borax-Lake (Californie);

3° De diaspore de Chester, Mass.

M. Richard lit la note suivante :

Sur quelques propriétés nouvelles des zéolithes.

Par M. Georges Friedel.

La présente note a pour but de rendre compte d'un certain nombre d'essais relatifs aux propriétés si curieuses et encore si mal connues des zéolithes. Ces propriétés, on le verra plus loin, méritent une étude approfondie et par suite fort longue, dont les expériences qui vont être décrites ne sont que le début fort incomplet. Toutefois quelques-uns des résultats les plus nets me paraissent pouvoir être exposés dès maintenant.

Dans une précédente note (1), j'ai montré que l'analcime, chauffée à une température déterminée, ne perd de son eau qu'une proportion déterminée et croissante avec la température quelle que soit la durée de l'opération. De nouveaux essais m'ont démontré que les chiffres que j'avais trouvés d'abord sont susceptibles de larges variations. Ces chiffres s'appliquaient à une analcime (de San Christobal) concassée en fragments assez gros. L'analcime des Cyclopes, pulvérisée en farine impalpable, a donné les résultats suivants :

La perte de poids, nulle dans le premier cas jusque bien au-dessus de 100° (0,23 0/0 seulement entre 220° et 240°), s'est manifestée nettement dès 110°. Après quinze heures de chauffe continue à cette température, le minéral avait perdu 0,11 0/0 (0gr,0009 sur 0gr,7710 de matière) et 3 h. 1/2 de chauffe dans les mêmes conditions ne modifiaient plus le poids.

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. XIX, n° 1, Janvier 1896.

A la température de 236-240° la perte s'accrut de 0gr,0081 au bout de deux heures, de 0gr,0138 au bout de dix-huit heures, et seulement de 0gr,0135 au bout de vingt-quatre heures. Perte totale à 236-240° : 1,87 0/0, après avoir été de 1,91 0/0, bien que la température n'ait pas varié de plus de 4 degrés. Il semblait donc s'établir à une température déterminée un état d'équilibre comparable à celui d'une dissociation en vase clos, la tension de dissociation de l'analcime dépendant non seulement de la température. mais de la proportion d'eau restante et tendant à se mettre en équilibre avec une tension externe, vraisemblablement celle de la vapeur d'eau dans l'air, variable d'un moment à l'autre. Et, en effet, les essais faits à l'air libre à des jours différents ou à quelques heurs d'intervalle sur le même échantillon ont donné le plus souvent des résultats notablement différents. L'étude des relations de la tension de dissociation avec la tension de l'eau dans l'air reste à faire, mais il importait de vérifier qu'il s'agit bien d'un état d'équilibre et que l'analcime, qui à la température ordinaire ne reprend rien de l'eau qu'elle a perdue à une température élevée, est capable de la reprendre cependant quand on la maintient à une température suffisamment élevée, quoique inférieure à la première. C'est ce qui a lieu en effet. Après 15 heures 1/2 de chauffe à 342°, la perte atteignait (pour le même échantillon) 0gr,0336, soit 4,36 0/0 et restait constante. La température ayant été abaissée à 310° et maintenue à ce niveau pendant plusieurs heures, le minéral reprit du poids et la perte, redevenue constante, s'arrêta à 0gr,0258, soit 3,34 0/0, c'est-à-dire au chiffre que la courbe, tracée avec les données précédentes (fig. 1, courbe *b*), assigne à la perte pour une température voisine de 300°.

Après 19 heures de chauffe à 437-438°, la perte atteignit

0,0445, variant encore de quelques dixièmes de milligrammes en plus ou en moins dans les heures suivantes, bien que la température fût restée très constante ; s'abaissant notamment au bout de 22 heures à 0gr,0442 = 5,73 0/0. Ces légères variations, constamment observées, tiennent, je pense, à la variation de l'état hygrométrique de l'air.

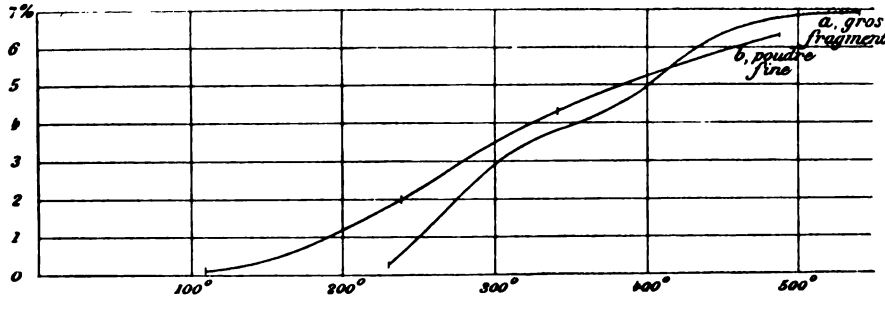
Chauffé à 484-490°, le minéral perdit encore du poids et la perte totale s'éleva à 0gr,0486 = 6,30 0/0.

Pour vérifier définitivement le fait signalé ci-dessus, la matière fut portée alors à l'étuve à 115° et maintenue longtemps à cette température. Après 20 minutes déjà, la perte se réduisait à 0gr,0445. Après 15 heures, elle n'était plus que de 0gr,0246 = 3,19 0/0 ; après 19 heures, 0gr,0216; après 37 heures, 0gr,0171 = 2,22 0/0.

Ainsi l'analcime qui, déshydratée par chauffage et maintenue ensuite à l'air humide à la température ordinaire, ne reprend pas l'eau qu'elle a perdue, la reprend au contraire si on la maintient au-dessus de 100°, c'est-à-dire vers la température minimum où commence aussi l'élimination de l'eau du minéral intact.

L'eau de l'analcime est aussi *mobile* que celle des autres zéolithes, mais seulement à partir d'une centaine de degrés. Au-dessous de cette température, les échanges d'eau ne se font plus entre l'air ambiant et le minéral. Au-dessus, il y a équilibre entre la tension de dissociation du minéral et un facteur externe qui, vraisemblablement, est la tension de l'eau dans l'air. Nous en verrons plus loin d'autres preuves. J'ajouterai que, dans les essais déjà nombreux faits sur les autres espèces, je n'ai rien trouvé qui puisse justifier une distinction entre des molécules d'eau, dites *fixes*, dont le départ entraînerait la destruction du réseau cristallin, et des molécules d'eau *mobiles* pouvant être éliminées et reprises sans altération du réseau. Toutes sont

également mobiles, peuvent être éliminées sans que l'état cristallin disparaisse et reprises dans des conditions convenables. La fusion seule paraît capable de détruire le réseau des zéolithes. Si les cristaux paraissent souvent détruits par la déshydratation, c'est qu'ils sont sujets à se fendiller et parfois à se réduire en très petits fragments plus ou moins opaques (par suite de ce fendillement) ; cela tient aux variations de volume considérables qui se produisent lors de l'élimination ou de la rentrée de l'eau,



variations dont j'ai donné un premier exemple au sujet de l'analcime (*loc. cit.*) et qui ne sont jamais simultanées dans toute la masse. En opérant très lentement on atténue beaucoup cet effet et d'ailleurs dans tous les cas, même dans celui de la laumonite et de la mésotype, que la déshydratation semble, au premier abord, affecter violemment, il est facile de s'assurer sous le microscope que la biréfringence persiste, généralement même très augmentée par le départ de l'eau.

Les faits exposés ci-dessus, ainsi que tous ceux déjà connus antérieurement, notamment par les travaux de M. Damour, assignent à l'eau des zéolithes un rôle singulier, fort différent de celui de l'eau de cristallisation des sels. La tension de décomposition du composé hydraté paraît dépendre dans une large mesure de l'étendue de la surface en contact avec l'air (comparer les courbes *a* et *b* relatives l'une *a* à de gros fragments de 1 à 3 millimètres environ, l'autre *b* à une poussière fine) ; et d'autre part, puisque à l'air libre la décomposition se passe comme une dissociation en vase clos, il faut que la tension diminue avec la proportion d'eau restante dans le minéral; c'est cette diminution qui compense l'augmentation due à l'élévation de température et permet à la tension de se mettre en équilibre à chaque instant avec celle de l'eau dans l'air.

De plus, et c'est là le fait important, cette eau ne joue aucun rôle dans la stabilité du réseau, et peut être éliminée sans qu'il soit détruit. Son rôle chimique dans la molécule est nul. Elle semble imprégner le réseau comme une *éponge*. C'est ce que les expériences suivantes me paraissent établir clairement.

D'abord il est à remarquer que cette combinaison si peu *chimique* n'en est pas moins extraordinairement vive. Si l'on déshydrate, par exemple, un gros cristal de chabasie en le chauffant assez fortement, vers 450 ou 500°, de manière qu'il perde 19 ou 20 0/0 de son poids, et si on le laisse refroidir dans un dessicateur, il reste parfaitement cristallin, seulement un peu moins limpide qu'à l'état naturel. Vient-on à verser sur ce cristal froid quelques gouttes d'eau froide, il fuse et crépite violemment, tombe en poussière par l'effort de la dilatation subite qu'il éprouve et la réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, très sensible même à la main, et que l'on peut

mettre en évidence avec le thermomètre le moins délicat. Je ne pense pas que ce fait, très curieux et facile à constater, ait été signalé. D'ailleurs, si le cristal est abandonné à l'air humide, il reprend son eau plus lentement, reste entier et reprend son état primitif. L'harmotome, également très avide d'eau, quoique à un moindre degré, donne lieu au même phénomène. Il se produit, en même temps que la décrépitation et l'échauffement, un dégagement de gaz sur lequel nous aurons à revenir.

L'indépendance singulière de l'eau des zéolithes par rapport à la molécule du silicate anhydre m'a conduit à chercher si d'autres molécules pouvaient remplacer l'eau dans une zéolithe déshydratée. Sur ce point, les résultats de l'expérience ont dépassé toute prévision. J'ai essayé successivement l'ammoniaque, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène, l'alcool éthylique, des matières colorantes de diverses natures, enfin le fluorure et le chlorure de silicium et les solutions de silicates alcalins; toutes ces substances ont été absorbées en quantités considérables. J'ai mis en évidence enfin que l'air lui-même est absorbé en grande quantité pendant le refroidissement de la substance déshydratée dans l'air sec, ce qui infirme la plupart des dosages d'eau faits dans les zéolithes par simple perte de poids à la calcination. Voici quelques détails sur ces essais, qui ont porté jusqu'ici principalement sur la chabasie et l'harmotome barytique.

Ces deux zéolithes, déshydratées par chauffage, refroidies dans l'air sec, puis introduites dans un tube parcouru par un courant de gaz ammoniac sec, absorbent ce gaz avec une énergie surprenante, du même ordre que celle avec laquelle elles se combinent à l'eau. La matière décrépite vivement, est projetée en tous sens si elle n'est pas en poudre fine, et *s'échauffe* fortement. Les fragments de

cristal ainsi détachés, qui dégagent de l'ammoniaque en abondance à l'air, restent cristallins et gardent leur biréfringence. L'absorption est parfois si vive que la matière, placée dans une nacelle, arrête complètement le dégagement d'ammoniaque à l'extrémité du tube, et que les parties de la nacelle situées en aval restent intactes pendant que la décrépitation, commencée en amont, se propage lentement dans le sens du courant gazeux. Ici, comme dans tous les autres cas, la chabasie absorbe le gaz plus rapidement que l'harmotome et le dégage aussi plus facilement à l'air libre.

Le minéral, pesé rapidement dans un petit tube fermé, atteint après quelques instants de séjour dans l'ammoniaque un poids constant, accusant l'absorption d'un volume considérable de ce gaz. Abandonné dans un dessicateur à acide sulfurique, il ne perd du poids que très lentement, surtout l'harmotome, tandis qu'à l'air libre il dégage de l'ammoniaque en abondance en absorbant de l'eau. L'eau chasse l'ammoniaque en s'y substituant, et cela en proportion pondérale plus grande, de sorte que le poids augmente graduellement pendant que l'ammoniaque se dégage. Ces échanges sont toujours beaucoup plus rapides pour la chabasie que pour l'harmotome. Pour la chabasie, ils sont assez rapides pour que le transfert de la substance (contenue dans une nacelle) d'un tube dans un autre cause des pertes assez sensibles.

Il importe de noter que ces zéolithes non déshydratées, même en poudre impalpable, ne changent pas le poids dans l'ammoniaque ni dans les autres gaz. Le fait a été constaté plusieurs fois.

L'*harmotome* d'Andreasberg (1gr,2059), chauffée à 115°, a perdu 0gr,0612 de son poids, soit 5,07 0/0. Portée à ce moment dans le courant de gaz ammoniac sec, elle a repris

0gr,0409 de ce gaz, soit 3,39 0/0. Abandonnée pendant une nuit dans un dessicateur à acide sulfurique, elle n'a perdu que 0gr,0047, soit 0,39 0/0. Laissée ensuite à l'air humide pendant deux heures environ, elle a repris du poids peu à peu en dégageant de l'ammoniaque. Lorsque le nouveau gain de poids eut atteint 0gr,0105, la matière fut introduite dans un tube monté pour le dosage de l'ammoniaque (par calcination et absorption du gaz dans un tube à boules contenant de l'acide sulfurique titré). Le dosage donna 0gr,0228 d'ammoniaque. Il y avait donc eu à l'air libre perte de 0gr,0134 d'ammoniaque et gain de 0gr,0239 d'eau. C'est bien la rentrée de l'eau qui cause l'expulsion rapide de l'ammoniaque à l'air libre.

Le rapport du poids d'ammoniaque absorbée au début au poids de l'eau primitivement éliminée est de 1 molécule de AzH^3 pour 1mol,41 d'eau. Mais la saturation ne devait pas être complète, l'action du gaz n'ayant pas été poussée jusqu'à poids constant. La substitution de l'eau à l'ammoniaque dans l'air donne ensuite : 0gr,0047 + 0gr,0134 = 0gr,0181 d'ammoniaque perdue et 0gr,0239 d'eau gagnée, soit 1 molécule AzH^3 pour 1mol,25 d'eau. Rien ne prouve ici non plus qu'il y ait eu saturation exacte par l'eau ou par l'ammoniaque.

Afin d'établir le chiffre exact du rapport de substitution de l'ammoniaque à l'eau, 1gr,1363 du même minéral (pulvérisé pour éviter la décrépitation) a été chauffé jusqu'à perdre 0gr,1291 d'eau, soit 11,36 0/0, puis porté dans le courant d'ammoniaque jusqu'à poids constant. Après 1 h. 1/2, le gain était de 0gr,0912 d'ammoniaque; après 3 heures, 0gr,0923 = 8,11 0/0 et restait constant ensuite. Rapport : 1 molécule AzH^3 pour 1mol,32 d'eau. Mais ce chiffre était à vérifier, la siccité parfaite de l'ammoniaque n'étant pas certaine. La matière fut soumise, aus-

sitôt après la pesée, au dosage de l'ammoniaque, lequel donna 0gr,0873 de ce gaz. L'augmentation de poids de 0gr,0923 comprenait donc 0gr,0873 AzH^3 et 0gr,0050 H^2O. 0gr,0873 AzH^3 avaient remplacé 0gr,1291 — 0gr,0050 = 0gr,1241 d'eau. Rapport : 1 molécule AzH^3 pour 1mol,34 H^2O, ce dernier chiffre un peu fort parce qu'il y a toujours pendant la pesée dégagement d'un peu d'ammoniaque dans le petit tube fermé qui sert à cette opération. On peut donc admettre comme chiffre exact 1,33, ce qui conduit au rapport moléculaire $\frac{H^2O}{AzH^3} = \frac{4}{3}$.

Je signalerai encore que lorsque l'harmotome est calcinée au rouge (ayant perdu 14,26 0/0 d'eau), elle absorbe toujours l'ammoniaque, en proportion tendant vers le même chiffre que précédemment, mais beaucoup plus lentement. Après 1 heure, elle a repris 4,8 0/0 seulement ; après 12 heures environ, 6,4 0/0 ; après 15 heures, 6,7 0/0 et l'absorption continuait encore.

Le rapport de l'ammoniaque absorbée à l'eau éliminée paraît indépendant de la quantité absolue d'eau éliminée. On va voir qu'il paraît également indépendant de la nature de la zéolithe.

La *Chabasie* se comporte exactement comme l'harmotome, elle absorbe seulement plus vite et perd aussi plus vite l'ammoniaque à l'air sec comme à l'air humide.

La chabasie de Feroë (1gr,2713) chauffée jusqu'à perte de poids de 0gr,2031 = 15,60 0/0 et ayant gagné 0gr,1346 dans l'ammoniaque sec $\left(\frac{H^2O}{AzH^3} = 1,39\right)$ a perdu dans le dessicateur en peu de minutes 0gr,0167, soit 1,3 0/0, c'est-à-dire beaucoup plus que l'harmotome en plusieurs heures. Les pesées sont difficiles et doivent être faites très rapidement.

Tous les essais comportant des transvasements ou des

retards quelconques donnent des chiffres assez voisins de 1,33 pour le rapport $\frac{H^2O}{AzH^3}$, mais toujours trop forts.

Exemple : Un poids de 0gr,7749 de chabasie (Feroë), en poudre fine, a perdu d'abord 0gr,1240 d'eau = 16,00 0/0 et regagné 0gr,0849 dans l'ammoniaque, soit 10,95 0/0. Rapport : $\frac{H^2O}{AzH^3} = 1,38$. Le dosage de l'ammoniaque par transvasement dans un tube comme précédemment n'a donné que 0gr,0716 d'ammoniaque et la perte en eau s'était réduite à 0gr,1107, soit pour le rapport final de l'eau perdue et l'ammoniaque gagnée (en molécules) 1,46.

On a donc cherché à éviter tout retard en supprimant la nécessité du dosage de l'ammoniaque par l'emploi d'un courant de gaz aussi rigoureusement désséché que possible. Dans ces conditions, 0gr,8150 de chabasie de Feroë, ayant perdu 0gr,1357 = 16,65 0/0 par une calcination très modérée, a repris, lorsque le poids fut devenu constant, 0gr,0962 d'ammoniaque = 11,80 0/0. Rapport : $\frac{H^2O}{AzH^3} = 1,33$, soit $\frac{4}{3}$. Le chiffre est le même que pour l'harmotome. En volume, dans cette dernière expérience, la chabasie a condensé environ 325 fois son propre volume d'ammoniaque mesuré à 0° et 76c de mercure.

La *Heulandite*, grossièrement pulvérisée et chauffée jusqu'à perdre toute son eau (14,17 0/0) quoique au-dessous du rouge sombre, ne paraît pas absorber l'ammoniaque. La densité a augmenté beaucoup et le minéral ne reprend pas non plus d'eau à l'air humide. Il en est autrement si le chauffage a été très modéré et la perte en eau moindre. Un poids de 0gr,8430 de heulandite a été chauffé doucement jusqu'à perte de 0gr,0780 = 9,25 0/0, puis porté dans un courant d'ammoniaque médiocrement désséchée. Après 1 h. 1/2,

le poids avait augmenté de 0gr,0108 ; après 4 heures, 0gr,0189 ; après 15 heures de séjour dans le tube fermé plein d'ammoniaque 0gr,0288, etc. ; le poids augmentait ainsi lentement et devenait constant au bout de cinq jours, l'accroissement atteignant en 121 heures 0gr,0650. Le dosage de l'ammoniaque donnait à ce moment 0gr,0323 de AzH^3. L'augmentation de poids comprenait donc 0gr,0323 AzH^3 et 0gr,0327 H^2O. Eau perdue au total 0gr,0780 — 0gr,0327 = 0gr,0453. Rapport moléculaire de l'eau perdue à l'ammoniaque gagnée : $\frac{H^2O}{AzH^3} = 1,326$, soit encore $\frac{4}{3}$. Il semble bien que 3 molécules d'ammoniaque remplacent toujours 4 molécules d'eau (en admettant qu'il y ait un rapport moléculaire simple, ce que je ne considère pas comme démontré ; je donne le rapport $\frac{4}{3}$ simplement comme représentant bien les résultats obtenus jusqu'ici).

Enfin, l'*analcime* elle-même est capable d'absorber l'ammoniaque, non à froid, mais dans les mêmes conditions où elle absorbe l'eau, c'est-à-dire au-dessus d'une centaine de degrés. Et cette absorption, comme celle de l'eau, est infiniment plus lente que pour les autres zéolithes.

L'analcime de Faskrudsfjord (1gr,9593), en gros fragments de 2 à 3 millimètres, chauffée un peu au-dessous du rouge, a perdu 0gr,1555 d'eau, soit 7.94 0/0. Refroidie et placée dans l'ammoniaque sèche, elle n'a pas changé de poids.

Le tube a été alors chauffé à une centaine de degrés, le courant d'ammoniaque continuant à passer. Au bout d'une demi-heure environ, la pesée accusait une augmentation de 0gr,0036. Le tube fut alors chauffé au rouge sombre et la température abaissée graduellement et très lentement dans le but d'accélérer l'absorption, l'équilibre ayant toujours paru, dans les autres cas, s'établir plus rapidement

à température plus élevée. Ici, l'effet ne fut pas très sensible, l'augmentation de poids n'atteignit que 0gr,0054. Après une nuit dans le courant d'ammoniaque vers 100°, l'accroissement de poids s'élevait à 0gr,0084. Après 24 heures encore dans les mêmes conditions 0gr,0110. L'opération dut alors être interrompue, mais on vérifia que le minéral, chauffé à l'air, dégageait beaucoup d'ammoniaque. Par contre, à froid, l'ammoniaque ne se dégage absolument pas; aucune odeur n'est perceptible, et le minéral humecté et placé sur le papier de tournesol ne le bleuit pas. Mis dans l'eau avec quelques gouttes de la solution de phtaléine, il ne la colore pas sensiblement. Mais si l'on porte l'eau à l'ébullition, la coloration rose apparaît rapidement.

Un autre essai, fait sur 1gr,4371 de la même analcime, mais finement pulvérisée, a montré une absorption plus rapide, quoique encore relativement très lente. La perte en eau ayant été de 8,04 0/0 au début (0gr,1156). le gain d'ammoniaque a atteint vers 100° 0gr,0150 en 20 heures, 0gr,0177 en 45 heures, 0gr,0253 en 70 heures, 0gr,0288 en 91 heures, soit 2 0/0. Mêmes résultats que ci-dessus pour l'absence de tout dégagement d'ammoniaque à froid, et le dégagement vers 100°.

On voit que pour l'ammoniaque, comme pour l'eau, l'analcime se comporte comme les autres zéolithes, mais seulement à partir d'une certaine température voisine de 100°. A froid, elle est complètement inerte. C'est un exemple de plus de l'identité parfaite du rôle de l'eau des zéolithes avec celui de toutes les substances que l'on peut leur faire absorber; ce rôle paraît absolument indépendant de la nature chimique de la substance.

L'*hydrogène sulfuré* est également absorbé par les zéolithes avec une grande énergie et en grande quantité. Dès que l'on introduit la chabasie déshydratée dans un tube

parcouru par un courant de H^2S sec, il se produit une absorption instantanée, assez rapide pour créer une dépression de plusieurs centimètres d'eau dans tout l'appareil (tube, dessicateurs, flacon laveur).

J'ai vérifié, ici encore, que même en poudre impalpable, la chabasie, si elle n'est pas déshydratée, ne change pas de poids dans l'hydrogène sulfuré (1gr,4 de chabasie n'a pas subi de changement de poids dans H^2S en 24 heures).

Un premier essai avait été fait sur un échantillon de *chabasie* en grains de 2 à 3mm, qui avait préalablement été déshydraté, puis soumis à l'action de l'ammoniaque et à la calcination pour le dosage de l'ammoniaque ; abandonné à l'air, pendant 17 heures, jusqu'à reprise du poids primitif (sauf 0,4 0/0), chauffé de nouveau à 200° jusqu'à perte de 14.07 0/0 d'eau, traité par la vapeur de benzine dont il avait absorbé 0gr,0028 en une demi-heure, chauffé au rouge jusqu'à perte totale de 19,31 0/0 par rapport au poids primitif. Cet échantillon, placé alors dans le courant de H^2S sec (poids primitif 1gr,2713), avait gagné après 1 heure 0gr,1828, soit 14,36 0/0 de H^2S. Après 2 heures, 0gr,1861, soit 14,61 0/0; après 3 heures 0gr,1911 = 15,03 0/0; cela donnerait pour $\frac{H^2O}{H^2S}$ en molécules 2,43, mais la saturation n'a probablement pas été atteinte. Dans l'eau, il y a d'abord perte de poids rapide et dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, le poids diminue de 0gr,0162, puis semble rester constant et recommence à augmenter comme dans le cas de l'ammoniaque ; il y a perte de H^2S et gain de H^2O. 14 heures après, le poids a augmenté de nouveau de 0gr,0675.

Le même échantillon, calciné de nouveau et traité encore par H^2S, a perdu 19,13 0/0 d'eau (par rapport au poids primitif) et repris 13,57 0/0 H^2S. Après toutes ces opérations, la substance était encore parfaitement cristalline,

non en poudre fine mais réduite en petits fragments uniformément biréfringents.

De même l'*harmotome* absorbe énergiquement l'hydrogène sulfuré. 1gr,2837 d'harmotome (Andreasberg) pulvérisée et chauffée jusqu'à perte de 0gr,1246 = 9,71 0/0, a pris dans H^2S sec : après une demi-heure 0gr,0226. Après 17 heures : 0gr,0651; après 21 h. 1/4 : 0gr,0806; après 39 heures : 0gr,0980; après 64 heures : 0gr,1080; après 87 heures 3/4 : 0gr,1323; après 110 heures : 0gr,1348 et le poids n'augmentait plus. Ici l'opération a été poussée jusqu'à saturation. Cela indiquerait pour le rapport moléculaire de l'eau perdue à l'hydrogène sulfuré absorbé $\frac{H^2O}{H^2S} = 1,75$, soit $\frac{7}{4}$. Mais les essais, surtout pour la chabasie, sont à reprendre et je ne donne ce chiffre que sous réserves. On remarque que le poids absolu de H^2S absorbé dépasse le poids de l'eau perdue. La chabasie a absorbé jusqu'à 207 fois son volume d'hydrogène sulfuré mesuré dans les conditions normales.

L'*acide carbonique* donne des résultats analogues. Il est absorbé rapidement et abondamment. 0gr,6626 de *chabasie* (de Feroë) en poudre fine ont perdu d'abord 0gr,0920 d'eau, soit 13,88 0/0 par chauffage modéré. Mis dans un courant de CO^2 sec ils ont absorbé de ce gaz 0gr,0713 en une demi-heure, 0gr,0753 en 1 heure, 0gr,0774 en 1 h. 1/2. Ce qui donne pour le rapport $\frac{H^2O}{CO^2}$ en molécules 2, 90.

A l'air, l'acide carbonique s'échappe assez rapidement; il y a une légère perte de poids au début (0gr,0034 dans le premier quart d'heure) puis le gain en eau l'emporte et le poids augmente (de 0gr,0022 dans le second quart d'heure, puis 0gr,0142 en 2 heures, et encore 0gr,0016 dans les 2 heures

suivantes, total : 0,0180, le poids se rapprochant dès ce moment beaucoup du poids primitif dont il ne diffère plus que de 0gr,0019).

L'*harmotome* absorbe CO^2 comme les autres gaz, plus lentement que la chabasie, mais dans des proportions analogues. 0gr,9795 d'harmotome (Andreasberg) ayant perdu à la calcination modérée 0gr,1036 = 10,58 0/0, et mis dans le courant de CO^2 sec, ont absorbé :

Au bout de	15 h. 3/4	0gr,0373
	23 h. 1/4	0gr,0432
	40 h. 1/2	0gr,0505
	64 h. 1/2	0gr,0601
	94 h. 3/4	0gr,0673
	141 h. 1/4	0gr,0751
	168 h. 1/2	0gr,0788
	191 h. 1/4	0gr,0833
	215 heures	0gr,0865
	328 h. 1/4	0gr,0867 poids constant.

Ce qui donne encore pour le rapport moléculaire $\frac{H^2O}{CO^2}$ la valeur 2,92, très voisine de la précédente. Malgré cette coïncidence, je ne donne ce chiffre que comme approché, pour donner une idée de l'ordre de grandeur du phénomène.

Je citerai encore les essais faits avec l'*alcool éthylique*, en plaçant la nacelle contenant le minéral déshydraté dans un tube fermé, à côté d'une nacelle contenant de l'alcool absolu. Dans ces conditions l'alcool pénètre lentement mais en très grande quantité dans le minéral. Le poids ne devient constant qu'après un temps qui se compte par semaines. Après l'opération, le minéral chauffé dans un tube à essais dégage abondamment de l'alcool que l'on peut enflammer à l'extrémité du tube. Mêmes réserves que

ci-dessus au sujet des chiffres trouvés; il se produit parfois des chutes de poids momentanées (observées quelquefois aussi avec l'acide carbonique) qui peuvent avoir quelque influence sur le résultat final et qui sont encore à expliquer. 0gr,7251 de *chabasie* (Feroë) ayant perdu 0gr,1219 d'eau, soit 16,81 0/0, ont absorbé.

Au bout de	16 h. 3/4	0gr,0697 =	9,61 0/0,
	24 heures	0gr,0803 =	11,07 0/0,
	41 heures	0gr,0896 =	12,35 0/0,
	95 h. 1/2	0gr,0998 =	13,76 0/0,
	160 h. 1/2	0gr,1020 =	14,06 0/0,
	216 heures	0gr,1042 =	14.37 0/0,
	326 heures	0gr,1076 =	14,83 0/0, poids constant.

Soit pour le rapport moléculaire $\frac{H^2O}{C^2H^6O}$ la valeur 2,89.

Un poids de 1gr,1640 d'*harmotome* (Andreasberg), ayant perdu 0gr,1204 = 10,34 0/0 par chauffage modéré, a absorbé de même et bien plus lentement 0gr,1182 d'alcool. Le poids n'était devenu sensiblement constant qu'après 1,064 heures, soit 44 jours et 8 heures. Rapport moléculaire $\frac{H^2O}{C^2H^6O} = 2,60$.

Enfin, j'ai constaté que l'*hydrogène* est également absorbé extrêmement vite, mais aussi perdu assez rapidement à l'air pour qu'une pesée exacte soit à peu près impossible. La chabasie de Feroë ayant perdu 17,02 0/0 à la calcination a repris du poids dans l'hydrogène sec; on a pu constater un gain de 0gr,0268 pour 0gr,7998 de matière, gain certainement inférieur à la réalité. Un autre essai a donné 0gr,0668 d'augmentation pour 1gr,0072 de matière, mais dans ce dernier essai, l'hydrogène contenait des traces d'hydrogène sulfuré que la chabasie avait condensé. L'es-

sai est donc inexact au point de vue de l'hydrogène, mais le fait était à signaler.

Étant donnés tous les résultats précédents, il était naturel de se demander si l'*air atmosphérique* lui-même ne pouvait être absorbé par les zéolithes après déshydratation. C'est ce qui a lieu, en effet, et cette propriété des zéolithes est très facile à constater. On déshydrate par calcination des cristaux de chabasie, et on les laisse refroidir pendant quelques minutes au moins dans un dessicateur; puis on les met dans le fond d'un tube à essais sec, et on verse de l'eau. Le minéral dégage instantanément une grande quantité de gaz, et le dégagement, bien que très lent après ce début tumultueux, persiste encore longtemps. On observe en même temps l'échauffement et la pulvérisation des cristaux. L'observation se fait plus à loisir en versant d'abord dans le tube de l'alcool absolu, qui ne pénètre que très lentement dans le minéral et n'en expulse l'air qu'à la longue. Quelques gouttes d'eau versées dans l'alcool déterminent aussitôt le triple phénomène ci-dessus, et l'on peut mieux apprécier la quantité de gaz dégagée.

Pour mesurer le volume de ce gaz et en faire l'analyse, j'ai introduit de gros cristaux de chabasie (Giessen) (préalablement déshydratés et abandonnés dans le dessicateur), dans une éprouvette graduée pleine de mercure, sur la cuve à mercure. Il y a aussitôt dégagement d'une petite quantité de gaz par l'effet de la dépression. Mais si l'on introduit quelques gouttes d'eau, le minéral se pulvérise et le gaz se dégage en abondance. Le dégagement achevé, le volume de gaz obtenu est assez variable selon les conditions du chauffage et le temps passé au dessicateur.

Un gros cristal de Giessen, pesant $1^{gr},0113$, ayant perdu $0^{gr},1809 = 17,88$ 0/0 à la calcination, donna instantanément un volume de gaz qui, ramené à 0° et 760^{mm} de mer-

cure, fut de $6^{cc},98$, soit $6^{cc},90$ par gramme. Un autre ($1^{gr},6381$), calciné davantage (au rouge sombre), devenu tout à fait opaque à l'œil nu, ne dégageait le gaz que lentement et en moindre quantité. Deux autres ($1^{gr},9157$ ensemble), chauffés doucement jusqu'à perte de 14,42 0/0, donnèrent également moins de gaz que le premier. Au total les quatre cristaux pesant ensemble $4^{gr},5651$ donnaient à 0° et sous 760^{mm} de mercure $18^{cc},2$ de gaz.

L'absorption par le pyrogallate décelait dans ce gaz l'existence de 8 0/0 d'oxygène; le reste paraît être uniquement de l'azote (il y aurait lieu d'y chercher l'argon). On voit que l'air absorbé est fortement désoxygéné.

Un autre essai fait sur quatre cristaux pesant ensemble $2^{gr},6157$ et ayant perdu 16,85 0/0 par calcination et refroidissement au dessicateur, a donné $17^{cc},6$ de gaz ramené aux conditions normales, soit $6^{cc},7$ par gramme de matière. Le gaz contenait 8,4 0/0 d'oxygène et 91,6 0/0 d'azote, c'est-à-dire qu'il avait sensiblement la même composition que précédemment.

On voit que dans ce dernier cas, par exemple, un gramme de matière a absorbé $6^{cc},7$ d'air désoxygéné, pesant par litre $1^{gr},269$, soit $0^{gr},0085$ de gaz, bien près de 1 0/0. Il n'est pas douteux, d'ailleurs, que dans des conditions favorables, la quantité d'air absorbée ne soit plus élevée, car dans les essais précédents le séjour dans le dessicateur a été peu prolongé. Le volume d'air absorbé a atteint 14 fois celui du minéral.

Des dosages d'eau effectués antérieurement sur la chabasie et l'harmotome, en calcinant ces minéraux dans un tube parcouru par un courant d'air rigoureusement sec et recevant l'eau dans des tubes à ponce sulfurique, m'avaient mis sur la voie des observations qui viennent d'être exposées, en me montrant que jamais le poids d'eau re-

cueilli ne concordait avec la perte du poids du minéral. Et, en effet, avant de peser le minéral déshydraté, on doit le laisser refroidir dans le courant d'air sec, où il absorbe du gaz. De sorte que la perte de poids est moindre que la quantité d'eau recueillie. Une chabasie (Feroë) donnait par exemple 20,22 0/0 d'eau au rouge, et n'avait perdu en apparence que 19,03 0/0 de son poids, soit 1,19 0/0 d'air absorbé. Une autre avait donné 20,35 0/0 d'eau dans les tubes à ponce sulfurique, et n'avait perdu que 18,58 0/0 de son poids, soit 1,77 0/0 d'air absorbé. Dans tous les cas, les essais n'avaient été faits qu'après constatation de la siccité parfaite du courant d'air.

On voit que tous les dosages d'eau des zéolithes faits par simple calcination et perte de poids sont suspects et certainement inexacts quand la calcination n'a pas été poussée jusqu'à la fusion. Il est bien probable que la prétendue eau *fixe* des zéolithes (par opposition à l'eau mobile qui peut être reprise) n'est qu'une illusion due à cette cause : tant que le réseau n'a pas été détruit par la fusion, il y a de l'air absorbé au refroidissement, et si l'on compte comme eau toute perte de poids, on est conduit à croire qu'il y a une partie de l'eau dont le départ est lié à la destruction du cristal, ce qui ne paraît pas être exact. On voit aussi que les pertes par calcination des opérations précédentes ne représentant pas exactement l'eau perdue, les rapports moléculaires donnés pour les résultats de ces expériences sont entachés d'erreurs et que tous ces essais sont à reprendre en tant qu'essais quantitatifs.

Dans une note précédente (*loc. cit.*, p. 12) j'émettai l'opinion, alors médiocrement appuyée par des faits, que la silice (dans certains silicates au moins, et principalement dans les silicoaluminates du groupe feldspathique) pouvait bien n'entrer dans la combinaison qu'à l'état de molécule

saturée indépendante de la molécule chimique qui détermine la forme du réseau; c'est-à-dire que la silice de ces silicates, ou tout au moins une partie de cette silice, pouvait n'avoir dans leur constitution pas plus d'importance que l'eau des zéolithes. L'absorption si facile de tous les gaz par les zéolithes précisément si voisines des feldspaths, m'a fait penser que sous une forme convenable on pourrait introduire de la silice dans ces composés sans en détruire l'état cristallin, et démontrer ainsi la possibilité de l'hypothèse qui me paraissait rendre compte de beaucoup de faits.

J'ai d'abord essayé de faire absorber par la chabasie du fluorure de silicium, après déshydratation partielle, comptant que l'eau restant dans le minéral précipiterait une partie de ce gaz sous forme de silice et qu'après calcination la proportion de silice se trouverait augmentée. Le gaz, desséché complètement et purifié de HF par passage dans un long tube plein de ponce sulfurique, est absorbé en quantité importante. $1^{gr},2188$ de chabasie (Aussig) ayant perdu $0^{gr},1883 = 15,45$ 0/0 à la calcination, a repris en 9 heures $0^{gr},0517$ de SiF^4, soit 4,2 0/0. (D'une manière générale les molécules les plus lourdes sont absorbées le plus lentement).

Dans un autre essai, $0^{gr},8520$ du même minéral, ayant perdu 15,93 0/0 à la calcination, a repris en 1 heure un quart $0^{gr},0253 = 2,97$ 0/0 de SiF^4. Le minéral est toujours cristallin, limpide et biréfringent, il ne porte pas trace de décomposition; à la calcination il dégage SiF^4 et reste toujours cristallin, sans modification appréciable. Mais l'analyse ne montre aucun accroissement de la teneur en silice. ($SiO^2 =$ 47,16 dans le minéral maturel; 47,08 après l'opération précédente).

Un autre essai fait sur $1^{gr},5584$ de chabasie en gros

fragments, ayant perdu 13,91 0/0 à la calcination, a donné 0gr,0804 = 5,16 0/0 pour le poids de SiF^4 absorbé en 44 heures. Abandonné à l'air cette fois, le minéral reprit du poids graduellement. Calciné, il ne contenait pas plus de silice que le minéral naturel. (Minéral naturel 47,16 0/0 de silice. Essai précédent 47,17 0/0). La matière était restée cristalline et sans trace d'attaque, la biréfringence restant du même ordre que celle du minéral naturel calciné, laquelle est beaucoup plus élevée que celle du minéral hydraté.

On comprend que, même si l'eau incluse dans le minéral a agi sur SiF^4, l'acide fluosilicique formé a remporté, en se volatilisant à la calcination sous forme de SiF^4, toute la silice qui avait pu être déposée. Il est assez curieux néanmoins de constater que le minéral n'a subi aucune décomposition appréciable.

Devant l'insuccès relatif de cet essai, il était indiqué de remplacer le fluorure par le chlorure de silicium, dont la décomposition par l'eau ne peut donner que de la silice définitivement fixe et de l'acide chlorhydrique volatilisable. La molécule de chlorure de silicium, excessivement lourde, n'est absorbée que très lentement, en quantité assez grande cependant pour que l'absorption de silice puisse être mise en évidence.

La chabasie d'Aussig, contenant 47,16 0/0 de silice, d'après deux analyses concordantes, a été concassée et tamisée en fragments de 1 à 2 millimètres. Un poids de 1gr,4006 de ces fragments a été chauffé jusqu'à perte de 0gr,1404 = 10,02 0/0, puis placé dans un tube à essais fermé dans lequel on a introduit du chlorure de silicium fraîchement préparé et purifié par l'action du mercure. Après 48 heures, on a fait écouler l'excès de liquide et on a chauffé doucement pour volatiliser celui qui imprégnait

encore les cristaux. On a pesé alors la substance, qui avait augmenté de 0gr,0180 = 1,28 0/0, puis on l'a calcinée pour éliminer toute trace de $SiCl^4$ libre, pouvant être resté indécomposé. Elle restait entièrement intacte, les fragments ayant conservé leurs dimensions, leur transparence et la biréfringence élevée que possède la chabasie déshydratée. Le minéral, attaqué avec précaution par HCl (il est nécessaire d'attendre que l'eau ait été reprise lentement à l'air, sans quoi il se produit des projections quand on humecte la substance d'eau et d'acide) a donné 0gr,6646 de silice, soit 47,45 0/0, c'est-à-dire 0,29 0/0 de plus que le minéral naturel.

Le chiffre étant peu élevé l'essai a été repris sur une chabasie de la même localité mais provenant d'un autre échantillon. La matière a été concassée et tamisée et l'on a opéré sur des fragments de 1/2 à 1 millimètre.

Une première fraction (0gr,9231) a servi au dosage de la silice et en a fourni 0gr,4478 = 48,51 0/0. Une autre (1gr,3601) a été chauffée jusqu'à perte de 19,07 0/0 et traitée comme précédemment pendant 48 heures par $SiCl^4$. Après calcination le dosage de la silice donna 0gr,6637 = 48,79 0/0, soit encore un gain de silice de 0,28 0/0, identique au précédent. Ces chiffres sont faibles et paraîtront peut-être douteux; mais les dosages ont été faits avec le plus grand soin, et je ne pense pas pouvoir attribuer à une erreur d'analyse l'excès de silice qui a été dans les deux cas de 4 milligrammes environ. Les dosages faits sur un même échantillon de silicate naturel n'ont jamais différé de 0,1 0/0.

Il y aura lieu de chercher à obtenir un accroissement plus notable de la teneur en silice, toutefois la concordance des résultats avec tous les faits exposés dans la présente note me paraît rendre extrêmement probable la réalité de cet accroissement.

Un essai fait avec le silicate de soude en solution a achevé de m'en convaincre. De gros fragments de 3 à 5^{mm} de chabasie d'Aussig (à 48,51 0/0 de silice) ont été déshydratés (perte de poids 18,32 0/0 pour 1 gr. 9204 de cristaux), puis mis dans une solution de silicate de soude préalablement concentrée par évaporation.

Au lieu de se pulvériser instantanément comme il le fait dans l'eau pure, le minéral reste intact, absorbe la solution très lentement, et dégage à mesure, bulle par bulle, l'air qu'il contient. Si on le lave à l'eau pure au bout de quelques instants, il absorbe l'eau rapidement et se pulvérise.

Si au contraire, comme dans l'expérience dont il est ici question, on le maintient dans le silicate pendant 24 heures, le lavage à l'eau laisse les cristaux entiers et sans fissures. Ils se sont saturés lentement et ont échappé à la fragmentation produite par l'introduction subite de l'eau.

Après lavage à grande eau, on constate que les cristaux laissés dans l'eau pure additionnée d'un peu de phtaléine, colorent ce réactif peu à peu à leur surface. Ils perdent de la soude, vraisemblablement de la silice aussi.

Après un dernier lavage abondant, on a attaqué par HCl pour doser la silice, et l'on a trouvé 0 gr. 9754 de cet élément, soit 50,79 0/0, ou 2,28 0/0 de plus que dans le minéral naturel. La silice précipitée était grenue comme celle que donne la chabasie naturelle. Le poids absolu de l'excès de silice est 0 gr. 0438, très supérieur par conséquent aux erreurs d'analyse admissibles.

L'acide carbonique étant absorbable en grande quantité par la chabasie, il suffirait évidemment de calciner le minéral après l'action du silicate alcalin, de le placer dans un courant de CO^2, et enfin de laver à l'eau pendant quelque temps pour éliminer le carbonate alcalin et obtenir une chabasie en cristaux intacts, ne différant du minéral primitif que par une teneur en silice plus élevée.

Cette partie de l'expérience n'a pas encore été réalisée, mais le seul fait de l'absorption du silicate alcalin rend très vraisemblable que les variations de la teneur en silice de certaines zéolithes (et tout spécialement des chabasies naturelles) sont dues à cette cause. On voit ainsi que la silice *peut* jouer dans les zéolithes le même rôle que l'eau, sans entrer aucunement en *combinaison* avec l'alumine ou les bases alcalines ou alcalino-terreuses.

Voici enfin une dernière série de faits qui montre bien que le réseau des zéolithes est capable, après expulsion de l'eau, d'absorber comme une véritable éponge n'importe quelle substance gazeuse ou liquide.

Les zéolithes déshydratées, mises en contact avec une solution colorée quelconque, absorbent la couleur et se teignent avec la plus grande facilité jusqu'au centre des cristaux les plus épais, sans cesser d'être cristallines et biréfringentes. Sans déshydratation préalable, la couleur n'est pas absorbée. L'essai a été fait principalement dans le but d'examiner s'il se produirait un polychroïsme sensible. Dans aucun des cas le polychroïsme ne s'est manifesté, pas même pour les espèces les plus biréfringentes telles que la mésotype.

La mésotype, chauffée jusqu'à devenir blanche et opaque, reste cristalline, car en la mettant en contact avec l'eau, elle reprend sa transparence, en fusant vivement et se réduisant en petites esquilles biréfringentes et orthorhombiques.

Mise en contact avec une solution d'une couleur d'aniline quelconque, elle se colore immédiatement. Mais aussi la couleur est peu stable; après un lavage à l'eau de quelques instants, elle disparaît. Aucun dichroïsme ne se manifeste.

La heulandite de même peut être colorée, et la coloration

est plus stable, bien qu'un lavage prolongé à l'eau froide la fasse disparaître. L'expérience est plus facile encore avec la chabasie et surtout l'harmotome, dont il est facile d'obtenir de beaux cristaux entiers colorés uniformément dans toute leur masse d'une teinte quelconque. Il suffit pour éviter la fragmentation des cristaux de ne les déshydrater que très faiblement en les portant pendant quelques minutes à 100°.

Plongés dans une solution colorée quelconque, de permanganate de potassium par exemple, ou de couleurs organiques, ils se colorent immédiatement; il suffit alors de les laver à l'eau froide et de les sécher sur du papier pour pouvoir les conserver indéfiniment.

Le lavage prolongé, même à l'eau froide, les décolore.

Colorés au permanganate, ils jaunissent assez rapidement par l'effet de la décomposition de ce sel.

Le cas de l'analcime mérite d'être cité comme confirmation de ce qui a été dit plus haut au sujet de l'absorption de l'eau et de l'ammoniaque par ce minéral.

Préalablement déshydratée et plongée dans une solution colorée froide, l'analcime ne prend aucune coloration. Mais si l'on porte la liqueur à l'ébullition, la couleur pénètre dans le minéral et atteint bientôt jusqu'au centre. Lavés ensuite à l'eau froide, les cristaux n'y perdent rien de leur coloration. Mais si l'on porte l'eau à l'ébullition on la voit bientôt se teindre de la couleur du minéral, tandis que celui-ci se décolore lentement. Ici encore l'analcime se montre réfractaire aux échanges à la température ordinaire, tandis que ces échanges se font comme pour les autres zéolithes, quoique plus lentement, vers 100°.

Revue des espèces minérales nouvelles.

Caswellite. — La caswellite a une couleur rouge de cuivre, un éclat bronzé et une structure micacée. Elle ressemble à la clintonite, avec laquelle elle peut être confondue. Sa dureté est de 2,5 à 3 et sa densité 3,54. Elle est complètement décomposée par l'acide chlorhydrique, avec dépôt de silice gélatineuse. Elle a entièrement perdu l'élasticité de la biotite dont elle provient par altération. La caswellite est intimement associée à un grenat jaune (polyadelphite), à la rhodonite granulaire et quelquefois à la biotite brune, fortement altérée et avec laquelle elle est en contact.

Certains échantillons de biotite montrent même tous les passages entre ce minéral intact et la caswellite.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I	II	Moyenne.
Perte au feu	4,64	(4,64)	4,64
SiO^2	38,68	38,80	38,74
Fe^2O^3	6,85	(6,85)	6,85
Al^2O^3	6,15	6,71	6,58
Mn^2O^3	15,80	16,11	16,95
CaO	22.68	21,92	22,30
MgO	5.43	5,60	5,52
Total. . .	100,53	100,63	100,58

Ils montrent que l'on a :

$$SiO^2 : R^2O^3 : RO : H^2O = 6 : 2 : 5 : 2,5.$$

Les axes sont plus écartés que dans la biotite, et le minéral est moins réfringent.

La caswellite a été rencontrée à Franklin Furnace (N. J.).

A.-H. Chester. — *Trans. of the New-York, Acad. of. Sc.*, (vol. XIII, p. 181, 1894).

Hastingsite. — Variété d'amphibole alcaline qui se trouve en grains hypidiomorphes dans la syénite néphélinique de Dungannon, Hasting County, Ontario. L'angle des axes est compris entre 30° et 45°, c'est-à-dire qu'il est presque la moitié de celui des amphiboles ordinaires. Elle est négative. La densité est de 3,433.

La composition est la suivante :

SiO^2 34.184 ; TiO^2 1,527 ; Al^2O^3 11,517 ; Fe^2O^3 12,627 ; FeO 21,979 ; MnO 0,629 ; CaO 9,867 ; MgO 1,353 ; K^2O 2,286 ; Na^2O 3,29 ; Eau 0,348. Total 99,601.

Le rapport de $(R^2O + RO) : R^2O^3 : SiO^2$ est de :

601 : 192 : 589

ou approximativement 3 : 1 : 3

La hastingsite est un véritable orthosilicate

$$(Fe, Mn, Ca, Mg, K^2, Na^2)^3(Fe, Al)^2(Si, Ti)^3O^{12},$$

dont la composition est celle du grenat.

Les auteurs font remarquer que la composition de cette hornblende vient à l'appui des idées de Scharizer, qui admet que les hornblendes ferrugineuses peuvent être regardées comme composées de x molécules du métasilicate $Ca(Mg, Fe)^3Si^4O^{12}$ (actinote) et de y molécules de l'orthosilicate $(\acute{R}^2\overset{\prime\prime}{R})^3\overset{\prime\prime}{R}^2Si^3O^{12}$, auquel il a donné le nom de syntagmatite, qui est celui d'une hornblende noire du Vésuve (Breithaupt).

Ce minéral est associé à une variété de grenat qui peut être considéré comme une andradite titanifère dans laquelle une forte proportion de sesquioxyde de fer est remplacée

par de l'alumine. Sa composition qui ressemble à celle du grenat brun de l'île de Stokö, analysé par Lindström, est la suivante :

SiO^2 36,504; TiO^2 1,078; Al^2O^3 9,771; Fe^2O^3 15,996; FeO 3,852 ; MnO 1,381 ; CaO 29,306; MgO 1,384; Perte au feu 0,284. Total 99,377.

(F.-D. Adams et B.-J. Harrington. *Am. J. of Sc.*, mars 1896, p. 210.)

Salvadorite. — Sulfate hydraté de cuivre et de fer, dont la composition est représentée par la formule $FeCu^2(SO^4)^3 + 21H^2O$. La salvadorite est monoclinique. L'angle *mm* antérieur est égal à 96°32'. Elle est voisine de la pisanite [$(Fe, Cu)SO^4 + 7H^2O$], mais elle en diffère par le clivage, qui se trouve suivant le plan de symétrie dans la salvadorite au lieu d'être parallèle à *p*(001), et par les propriétés optiques. L'angle des axes pour la lumière du sodium est 76° et 87° pour le thallium. La salvadorite provient de Salvador-Quetena, près de Calama (Chili). Les échantillons étudiés, qui ont une couleur vert bleuâtre, se trouvaient au musée minéralogique de l'Université de Breslau. L'analyse faite sur deux échantillons a donné les résultats suivants :

I. FeO 8,49, CuO 18,77, SO^3 27,87, H^2O 44,65 = 99,78.
II. FeO 9,59, CuO 17,57, SO^3 28,16, H^2O 44,31 = 99,63.

(W. Herz. *Z. f. K.*, t. XXVI, p. 16, 1896.)

Seelandite. — Variété de pickeringite, généralement de couleur blanche, un peu colorée ou jaunâtre, formant des efflorescences sur la sidérose de Lölling (Carinthie). L'analyse a donné les résultats suivants : MgO 4,07, Al^2O^3 10,54, SO^3 34,03, H^2O 51,22. Total : 99,86. La composition

correspond donc à la formule $MgAl^2(SO^4)^4 + 27 H^2O$. (A. Brunlechner. *Jahr. Naturh. Land. Museum Klagenfurt*, fasc. 22, p. 186, 1893.)

Pyrolusite zincifère (Zinkmanganerz). — Elle se présente en lames de couleur rouge brun ou brunes dans des druses de calamine ou sur l'hydrozincite de Bleiberg.

L'auteur la décrit comme une nouvelle espèce minérale. (A. Brunlechner. *Ibid.*)

Paul Gaubert.

Comptes rendus des publications étrangères.

S.-L. Penfield et J.-C. Minor. — *La composition chimique de la topaze et ses propriétés optiques.* (Am. J. of. Sc., tome XLVII, p. 387, 1894.)

Les auteurs étudient la composition chimique des topazes d'un grand nombre de localités et examinent les variations que subissent les propriétés optiques avec la composition. Rammelsberg admet que la topaze correspond à un mélange de 5 molécules de Al^2SiO^4 et d'une molécule de Al^2SiF^{10}, tandis que Groth accepte la formule $[Al(F^2O)]AlSiO^4$, correspondant à un mélange isomorphe de $(AlF^2)AlSiO^4$ avec la molécule d'andalousite, représentée par $(AlO)AlSiO^4$. S.-L. Penfield et J.-C. Minor ont été conduits à admettre que les variations de composition, que montrent les topazes des différentes localités étudiées, correspondent au remplacement isomorphe du fluor par l'hydroxyle. La formule générale de la topaze est donc :

$$[Al(F,OH)]^2SiO^4 \text{ ou } [Al(F,OH)^2]AlSiO^4,$$

dans laquelle $SiO^2 : Al^2O^3 : (F + OH) = 1 : 1 : 2$.

L'examen des propriétés optiques a montré que l'angle des axes décroit quand le fluor est remplacé par l'hydroxyle.

Ainsi, la topaze de Durango, dans laquelle l'angle des axes est le plus grand comme l'a observé M. Des Cloizeaux ($2E = 129°30'$), est la plus riche en fluor et est celle qui se rapproche le plus du composé $Al^2F^2SiO^4$, tandis que celle de Mugla (Asie Mineure) dans laquelle l'angle des axes est le plus petit ($2E = 71°32'$), est plus riche en hydroxyle qu'aucune autre topaze examinée.

E.-H. Forbes. — *Sur l'épidote de Huntington Mass., et les propriétés optiques de l'épidote.* (*Am. Journal of Sc.*, 4e série, t. I, p. 26 à 30, 1896.)

Les cristaux d'épidote de Huntington ont généralement des formes simples (100), (001), (110), (210), (101), $(\bar{1}02)$, (012), (011), $(\bar{1}11)$, $(\bar{2}21)$.

Ils sont développés suivant l'axe *b*. Leur longueur ne dépasse pas 3 centimètres, et leur largeur 1 centimètre 5. Les cristaux sont quelquefois maclés suivant h^1.

Leur composition correspond à la formule généralement adoptée $H^2Ca^4Al^6Si^6O^{26}$, dans laquelle le calcium est remplacé partiellement par un peu de protoxyde de fer et l'alumine par du sesquioxyde.

L'auteur détermine ensuite les propriétés optiques de l'épidote et les compare à celles des cristaux de Untersulzbach et de Zillerthal. Les indices de réfraction diminuent avec la quantité de sesquioxyde de fer en même temps que la biréfringence, tandis que l'angle des axes optiques augmente.

	Fe^2O^3	Indices de réfraction pour le jaune.				2V (Na) autour de n_p
	—	n_p	n_m	n_g	$n_g - n_p$	—
Untersulzbach	14,0	1,7305	1,754	1,7677	0,0372	73°39'
Zillerthal	6,97	1,720	1,7245	1,7344	0,0144	87°46'
Huntington	5,67	1,714	1,716	1,724	0,010	90°32'

Dans l'épidote de Huntington. n_g devient la bissectrice aiguë. et le cristal est positif avec $\rho < v$. tandis que les cristaux des autres localités sont négatifs avec $\rho > v$.

Ces résultats concordent avec ceux de M. Ramsay, qui a constaté que, dans les épidotes zonées. les parties claires, renfermant moins de fer que les parties foncées, ont une biréfringence moindre que les parties claires.

S.-L. Penfield et E.-H. Forbes. — *Fayalite de Rockport. Mass. et les propriétés optiques du groupe du péridot.* (Ibid., février 1896, p. 129-135).

Fayalite. — Les cristaux dépourvus de faces, mais possédant deux clivages à angles droits, se trouvent sur un côté d'un filon de pegmatite, dans un granite à biotite et hornblende. Sur une cassure fraîche, ils ont une couleur vert foncé résineuse. Ils contiennent des grains de magnétite. Leur densité est de 4,318 et leur composition correspond à la formule Fe^2SiO^4. Un peu de manganèse remplace le fer ; il n'y a pas trace de magnésie.

Les deux clivages permettent d'obtenir des lames respectivement parallèles à p (001) (1) et à g^1 (010). Une lame parallèle à p ne donne rien en lumière convergente, tandis que la lame parallèle à g^1 montre la bissectrice aiguë.

Avec la lumière du sodium $n_p = 1.8236$, $n_m = 1.8642$, $n_g = 1.8736$; $n_g - n_p = 0.056$. Le plan des axes optiques est parallèle à p et n_g est la bissectrice aiguë. $\rho > v$. 2H avec Li $= 57° 27'$. 2Ej $= 103°4'$. Pléochroïsme distinct. Suivant n_p et n_g on a la couleur jaune verdâtre et suivant n_m la couleur jaune orange.

Hortonolite. — La composition de ce minéral correspond à la formule $(Fe\,Mg\,Mn)^2SiO^4$. Les clivages sont les mêmes

(1) p (001) correspond à h^1 de M. Des Cloizeaux.

que dans la fayalite. Il en est de même pour les propriétés optiques.

Chrysolite. — Les propriétés optiques de ce minéral ont été données par M. Des Cloizeaux. Les auteurs examinent leurs variations avec la quantité de fer.

Le tableau suivant montre ces relations :

	Quantité 0/0 de Feo	Angle des axes autour de n_p	n_m
Fayalite de Rockport	68,1	49°50′	1,864
Hortonolite de Monroe	47,3	69°24′	1,791
Chrysolite d'Auvergne	13	89°36′	1,692
— Vésuve	12,6	89°42′	
— Hawaii	10,3	91°2′	
— Egypte	9,2	91°19′	1,678
— New-Mexico	8,6	91°24′	
— Inconnu	?	92°14′	1,678
— Indes orient^{les}	?	92°45′	1,670
Forsterite du Vésuve	2,?	93°50′	

La diminution de la quantité de FeO correspond à un décroissement de la valeur de n_m et de la double réfraction. Quand FeO rentre dans la composition du minéral dans la proportion de 12 0/0 l'angle 2V est presque égal à 90° Dans les chrysolites, renfermant moins de 12 0/0 de Feo, n_g est bissectrice aiguë et $\rho > \upsilon$. Dans celles qui renferment une quantité de fer plus grande, c'est n_p qui est bissectrice aiguë et $\rho > \upsilon$.

Monticellite. — Ce minéral correspond à la formule

$$Ca\ Mg\ Si\ O^4.$$

Le plan des axes est dans p^1 (001) et n_p est bissectrice aiguë.

N J.-H. Pratt. — *Thaumasite, de West* ». (Ibid., 220-234. mars 1896.)

l'analyse de la thaumasite sont les sui-

II	III	Moyenne	Rapport	
9,33	9,23	9,26	0,155	ou 0,97
6,77	»	6,82	0,155	0,97
13,32	»	13,44	0,168	1,05
27,08	27,19	27,13	0,484	3,04
42,72	»	42,77	2,377	15
»	»	0,39		
»	»	0,18		

SiO^2 : CO^2 : SO^3 : CaO : H^2O est presque
: 15. La formule représentant la compo-
$CaCO^3$, $CaSO^4$, $15H^2O$.

t fait des expériences sur la constitution
ont déterminé la perte d'eau aux diverses
s résultats sont les suivants :
s le dessicateur : rien.

37,41	=	13,13	Le 1/15 du poids total étant pris comme unité.
1,82	=	0,64	
1,41	=	0,50	
1.05	=	0,37	
1,08	=	0,38	
42,77			

es d'eau peuvent donc être considérées
istallisation et les deux autres, qui sont
ormer quatre hydroxyles, sont de consti-
dernières se séparant à quatre tempéra-

tures différentes indiquent l'existence de quatre hydroxyles qui jouent un rôle différent ou ont des positions différentes dans la molécule.

La formule peut être écrite

$$[(CaOH)CO^3][(CaOH)SO^3][CaOH]\,HSiO^4, 13\,HO^2.$$

W.-F. Hillebrand. — *Phosphorescence remarquable de la Wollastonite.* (Ibid., p. 323, avril 1896.)

Un minéral provenant de New Hartford, Oneida County, N. Y., et paraissant être de la wollastonite, montre une très belle phosphorescence jaune verdâtre lorsqu'on le chauffe au-dessous du rouge naissant. La wollastonite du lac Bonaparte, Levis Co. N. Y, et d'autres localités montre d'après M. L.-S. Penfield le même phénomène.

A. Hamberg. — *Études minéralogiques.* (Geol. Fören. Förh., t. 16, p. 307, 323, 327 et 709, 1894.)

L'auteur étudie plusieurs minéraux. Le quartz de Gärde présente les faces nouvelles $(38.1.\overline{39}.9)$ $(44.1.\overline{45}.9)$ $(19.1.\overline{20}.1)$.

G. Nordenskiold. — *Spodiosite de Nordmark (Suède). (Geol. För. Förh.*, t. XV, p. 460, 1893.)

Elle se trouve en gros cristaux orthorhombiques dans un filon de serpentine, où elle est associée à l'amphibole, la magnétite, la calcite, la chondrodite. L'analyse a donné les résultats suivants : P^2O^5 29,62, SiO^2 8,74, CaO 45,84, Al^2O^3 et Fe^2O^3 2,83, MgO 8,56, F 2,94, H^2O 3,76. En laissant de côté la magnésie et la silice qui sont étrangères à la spodiosite, la formule représentant la composition est $mCa^3P^2O^8 + n\,CaF^2$, $m : n = 8 : 3$.

G. Spezia. — *Action de l'eau sur l'apophyllite. (Att. dell. R. Acc. d. Sc. di Torino*, vol. XXX, p. 245-255, 1895.)

L'apophyllite soumise pendant six mois et vingt-quatre jours à l'influence de l'eau distillée à une pression de 1.750 atmosphères, la température ne dépassant pas 25°, n'a subi aucune altération.

Elle n'a pas été non plus attaquée par de l'eau, à la pression de 500 atmosphères et à la température de 93 à 107°, agissant pendant treize jours; mais à la température de 93 à 211° et à la pression correspondant à l'ébullition de l'eau à cette température, c'est-à-dire à 14 atmosphères environ, l'apophyllite est dissoute et ses faces montrent de belles figures de corrosion.

C. Rammelsberg. — *Le groupe de la leucite-néphéline. (Ber. Akad. Berlin*, p. 543-561, 1892.)

Les minéraux de ce groupe sont considérés comme des mélanges des mêmes corps. La néphéline a pour formule $R'^{14}Al^{14}Si^{16}O^{60} = 6(Na^2Al^2Si^2O^8), K^2Al^2Si^4O^{12}$.

La transformation de la leucite en néphéline et en orthose est interprétée par les formules suivantes : $13R'^2Al^2Si^4O^{12}$ (leucite) $= R'^{14}Al^{14}Si^{16}O^{60}$ (néphéline) $+ 6R^2Al^2Si^6O^{16}$ (orthose). La cancrinite serait un mélange de carbonate et de silicate $X(R^{14}SiO^4)$, $Y(Ca^2SiO^4)$, $Z(Al^2Si^3O^{12})$, la sodalite correspondrait à la formule $4NaCl, 3[Na^4SiO^4, Al^2Si^3O^{12}]$, l'haüyne à $m[Na^2SO^4, Na^4SiO^4, Si^3O^{12}] + n[CaSO^4, Ca^2SiO^4, Al^2Si^3O^{12}]$ et la noséane à $mNa^2SO^4 + n[Na^4SiO^4, Al^4Si^3O^{12}]$.

S.-J. Thugutt. — *Constitution de quelques silicoaluminates. (N. J. Min. Beil. Bd.*, 554, 1895.)

L'auteur se base sur certaines réactions, obtenues dans les laboratoires, pour établir les formules des composés du

groupe de la néphéline, montrer leur formation dans la nature, et expliquer leurs pseudomorphes et leurs altérations.

La néphéline sodique hydratée artificielle $4Na^2Al^2Si^2O^8$, $5H^2O$, traitée par une dissolution diluée de carbonate de soude, à la température de 200° environ, se dédouble en mésotype potassique $K^2Al^2Si^3O^{10}$, $3H^2O$ et en aluminate de soude $Na^2Al^2O^4$.

Cela conduit à admettre que la formule de cette néphéline peut s'écrire $8Na^2Al^2Si^3O^{10}$, $4Na^2Al^2O^4$, $15H^2O$. Les minéraux du groupe de la sodalite ont une composition qui peut s'exprimer par cette formule, l'eau étant remplacée par 8NaCl, s'il s'agit de la sodalite, par Na^2SO^4 s'il s'agit de la noséane, et par $3K^2Al^2Si^2O^{10}$ s'il s'agit de la néphéline (d'après Lemberg).

Cette néphéline artificielle, fondue, donne une anorthite, dans laquelle la soude remplace la chaux, et $Na^2Al^2O^4$. La kaliophyllite ($2K^2Al^2Si^3O^{10}$, $K^2Al^2O^4$), attaquée par le carbonate de soude donne un mica potassique. La néphéline et la sodalite, sous l'influence de l'eau à une température élevée, se transforment en mésotype, en mica, en kaolin et en aluminate de soude.

W.-A. Tidden. — *Sur l'état sous lequel l'hélium et les autres gaz existent dans les minéraux. (Ibid.*, vol. LIX, p. 218-224, 1896.*)*

L'auteur conclut de ses expériences, que l'hélium existant dans les minéraux s'y trouve sous un état comparable à celui de l'hydrogène dans les métaux qui ont la propriété de l'absorber.

W.-L. Goodwin. — *Opacité relative de quelques minéraux pour les rayons Röntgen. (Nature,* 30 avril 1896.)

L'auteur range les corps examinés de la façon suivante :

1° *Corps transparents :* coke, asphalte, diamant;

2° *Presque transparents :* acide citrique, jais, anthracite, ambre, mésotype;

3° *Peu transparents :* bois silicifié, sels d'Epsom, serpentine, staurotide, stilbite, lazulite, cryolithe, analcime;

4° *Peu opaques :* mica, tourmaline, wulfénite, axinite, spinelle, calcite, aragonite, kaolin, $NiSO^4(AzH^4)^2SO^4$, $6H^2O$, $NiSO^4$, K^2SO^4, $6H^2O$, etc.;

5° *Opaques :* soufre rhombique, fluorine, topaze, béryl, rubis, quartz, NaCl, chalcopyrite, $H^2(AzH^4)AsO^4H^2KAsO^4$, K^3FeCy^6, $K^2Cr^2O^7$, orpiment, anhydrite, célestine, baryte.

L'auteur examine ensuite la transparence relative de divers sels ayant une composition semblable, et fait remarquer la différence qui existe entre la transparence des arséniates qui est faible et celle des phosphates isomorphes.

W. Ackroyd et H.-B. Knowles. — *Opacité relative des substances isomorphes et leur volume moléculaire. (J. of the Soc. of Dyers and Cleaners,* avril 96, *Nat., ibid.*)

Les auteurs ont comparé les substances isomorphes de la formule RSO^4, $7H^2O$(R = Fe, Ni, Co); les oxydes RO, (R=Mg, Zn, Hg); les sesquioxydes R^2O^3 (R=Al, Cr, Fe). Les observations ont montré que l'alumine était transparente, Cr^2O^3 demi-transparent et Fe^2O^3 opaque. L'opacité est donc en rapport direct avec le volume moléculaire.

Le même fait a été vérifié pour MgO, ZnO et l'oxyde de mercure. Les sulfates de fer, de nickel, de cobalt ont des poids moléculaires très voisins; c'est le sulfate de fer qui

est le plus opaque des trois, mais aussi c'est lui qui a le volume moléculaire le plus grand. Les deux autres présentent le même degré d'opacité.

C. Viola. — *Méthode pour déterminer l'indice de réfraction de la lumière dans un minéral taillé en lame mince. (Att. Real. Acc. dei Lincei*, p. 212, mars 1896.)

Cette méthode est basée sur celle qui est employée par MM. Fr. Becke et Michel-Lévy. L'auteur fait remarquer que les rayons lumineux, formant la ligne blanche que l'on observe du côté du corps le plus réfringent, ne proviennent pas de toute l'ouverture du diaphragme, mais seulement de la partie centrale. Il démontre ensuite que la différence des indices de réfraction de deux minéraux au contact est directement proportionnelle au carré de l'ouverture du diaphragme iris nécessaire pour voir la ligne blanche dans les meilleures conditions. Si l'on désigne par D^2 le rayon de l'ouverture du diaphragme, par n_2 et n_1 les deux indices de réfraction des minéraux au contact, n_2 étant plus grand que n_1, et par λ une constante, on a la relation :

$$n_2 - n_1 = \lambda D^2.$$

On détermine λ quand on connaît l'indice des deux corps au contact et le rayon d'ouverture D.

L'auteur prend comme exemple l'apatite taillée perpendiculairement à l'axe et le baume du Canada. L'indice de la première substance est 1,638, celui de la seconde 1,559. Le rayon d'ouverture pour distinguer la ligne blanche est 15 millimètres.

$$\lambda = \frac{n^2 - n_1}{D^2} = \frac{1,638 - 1,549}{15^2} = 0,00039.$$

λ étant déterminé on peut calculer les indices de réfraction d'une substance quelconque en contact avec le baume.

On a par exemple pour une lame de pyroxène taillée parallèlement à $g^1(010)$:

$$\frac{n_g - 1,549}{20,5^2} = 0,00039, \text{ d'où } n_g = 1,713.$$

La même lame donne pour n_p :

$$\frac{n_p - 1,549}{19^2} = 0,00049, \text{ d'où } n_p = 1,690.$$

L'auteur examine par ce procédé très rapide les indices de réfraction n_g, n_m, n_p, des diverses zones colorées des cristaux de pyroxène de la leucotéphrite de Ticchiena (Pr. de Rome). De ses diverses mesures, comparées avec celles qui ont été obtenues par les procédés ordinaires, il trouve que les nombres donnant les indices ont la troisième décimale exacte.

A. Gadolin. — *Mémoire sur la déduction d'un seul principe de tous les systèmes cristallographiques avec leurs subdivisions.* Édition allemande publiée par M. P. Groth.

M. P. Groth, qui a déjà publié en allemand les études cristallographiques de Bravais (Ostwald's Klassiker, n° 17), donne aujourd'hui la traduction du mémoire de Gadolin, présenté en 1867 à la Société des Sciences de Finlande. Gadolin se base sur le principe suivant : deux directions également disposées par rapport à la forme extérieure du cristal manifestent aussi des propriétés physiques identiques. Il les appelle directions égales. La classification des cristaux est fondée sur cette conception. Gadolin place dans le même groupe les cristaux, dans lesquels le nombre et la disposition des directions égales sont les mêmes, et il reconnaît comme groupes distincts, ceux qui diffèrent

par la disposition des directions égales. Il démontre que si l'on admet la loi de la rationalité des rapports des paramètres, le nombre de groupes distincts qu'on peut former de cette manière est limité à trente-deux. Ces trente-deux classes correspondent à celles qui ont été déduites des études cristallographiques, fondées sur la structure moléculaire des cristaux.

Gadolin définit de la façon suivante, les directions égales : « Dans une série cristalline nous nommerons égales deux directions A et B, s'il y a dans cette série des faces *a'* et *b'* correspondantes à chaque couple de faces données *a* et *b*, de manière que les faces *a'* et *b'*, aussi bien entre elles qu'avec la direction B, forment des angles égaux à ceux que les faces *a* et *b* forment entre elles et avec la direction A. » L'égalité de deux directions peut se présenter sous deux modalités différentes, que Gadolin appelle *égalité de coïncidence* et *égalité symétrique*. L'égalité de coïncidence a lieu, si les faces *a* et *b* par rapport à la direction A sont rangées dans le même sens que leurs faces correspondantes *a'* et *b'* par rapport à la direction B. L'égalité symétrique a lieu, si les faces par rapport aux mêmes directions que dans l'égalité de coïncidence sont en sens contraire.

Le mémoire de Gadolin est accompagné de remarques de M. P. Groth. Il rappelle que le mérite d'établir les trente-deux classes de formes cristallines doit être aussi attribué au minéralogiste de Marbourg, J.-F.-Chr. Hessel, qui a publié ses recherches à l'article « Krystall » *in Gehler's Physikal Worterbuche*, 1830, t. V, 1023-1340 (*L. Sohncke Z. f. K.* 1891, t. XVIII, p. 486). Le travail de Hessel est resté ignoré pendant soixante ans.

F. Becke. — *La formation des cristaux par des pyramides d'accroissement.* (Lotos. Jahrb. für Naturw. XIV, p. 1-18, 1894.)

L'auteur examine la constitution de plusieurs cristaux qui sont formés par des pyramides dont le sommet est au centre du cristal et dont la base coïncide avec une face. L'accroissement se fait sur la base de la pyramide par apposition successive de nouvelles couches de substance.

L'augite montre de beaux exemples de cette formation. On trouve dans certains cristaux de ce minéral des secteurs inégalement colorés (structure en sablier de Rosenbusch). F. Becke explique leur constitution en admettant que les pyramides de coloration différente se sont formées simultanément, bien que leur composition ne soit pas tout à fait la même ; elle diffère par la quantité de fer.

J.-W-Judd. — *Sur les plans de structure du corindon. (Min. Mag.* XI, p. 49, sept. 1895.)

L'auteur admet que le corindon possède au moins trois plans de structure, respectivement parallèles à la base du rhomboèdre a^1 (111), aux faces du prisme hexagonal d^1 $(10\bar{1})$ et aux faces du rhomboèdre p (100). Les deux premiers sont des plans normaux de séparation, mais ils ne représentent pas de vrais plans de clivage, ce qui est conforme aux résultats de Max Bauer, qui avait montré, en 1874, que tous les plans de séparation ou de division du corindon sont distincts des plans de clivage. Les plans parallèles à p, qui sont aussi les plans de macle du corindon, se développent secondairement sous l'influence d'actions mécaniques (pression). Ce sont des plans de glissement.

P. Gaubert.

Le Secrétaire, gérant, P. GAUBERT.

Paris. — Imprimerie CHAIX (Succ. B), 5, rue de la Sainte-Chapelle. — 666-96.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 5.

Compte rendu de la séance du 21 mai 1896.

PRÉSIDENCE DE M. HAUTEFEUILLE.

M. LE PRÉSIDENT proclame membres de la Société MM. STÖBER et COLONI, présentés à la séance précédente.

M. LE PRÉSIDENT annonce la présentation de M. COSTA-FORO, directeur des mines de Berca-Paclète, 3, allée de la Métropole, à Buckarest, présenté par MM. L. Michel et Blondel.

M. Ad. CARNOT fait la communication suivante :

Sur les variations observées dans la composition des apatites.

Par M. Adolphe CARNOT.

Depuis les mémorables travaux de Gustave Rose sur les apatites (1827), on admet comme une règle absolue que, dans ces minéraux cristallisés, le phosphate de chaux tri-

basique est toujours associé avec une proportion invariable de fluorure ou de chlorure de calcium, ces deux derniers composés étant d'ailleurs susceptibles de se remplacer l'un par l'autre dans la proportion de leurs poids atomiques, comme l'exprime la formule :

$$P^2O^5 3CaO + \frac{1}{3} Ca (Fl, Cl)^2$$

ou, avec la notation unitaire :

$$Ca^5P^3O^{12} (Fl, Cl).$$

Ayant entrepris une étude générale des phosphates de chaux, j'ai été conduit à faire l'analyse détaillée d'une quinzaine d'échantillons d'apatites d'origines diverses, en y appliquant la méthode de dosage du fluor, que j'ai fait connaître, il y a quelques années (1). Ces analyses ont, dans la plupart des cas, vérifié très exactement la formule de G. Rose; mais j'ai aussi rencontré quelques anomalies, qui méritent d'être signalées.

Je prendrai pour terme de comparaison l'apatite pure, exclusivement fluorée, que je désignerai sous le nom d'*apatite normale :*

$$P^2 O^5 3 CaO + \frac{1}{3} CaFl^2.$$

La proportion du fluorure de calcium y est de 7.94 0/0; celle du fluor = 3.77 0/0; le rapport du poids du fluor à celui de l'acide phosphorique $= \frac{Fl^2}{3P^2O^5} = 0,0892$. Par conséquent, pour calculer le fluor de l'apatite normale, qui aurait une teneur donnée en acide phosphorique, il suffira de multiplier cette teneur par le coefficient 0,0892.

(1) *Acad. des Sciences*, 28 mars 1892: *Annales des Mines*, 1re sem., 1893.

Les échantillons examinés appartiennent : les uns à des roches franchement éruptives, comme le trachyte de Jumilla; d'autres à des formations métamorphiques, comme les schistes talqueux du Tyrol; d'autres enfin à de véritables filons, comme ceux de Logrosan et de Cacérès, comme ceux d'Odegarden, comme le dépôt géodique de Knappenwand ou comme les grands gîtes filoniens du Canada.

Je présenterai d'abord plusieurs analyses, qui sont en concordance parfaite avec la formule théorique, bien qu'elles s'appliquent à des types notablement différents les uns des autres, les premiers en cristaux isolés bien nets (I, II, III), les suivants en masses cristallines à grands clivages (IV, V, VI), d'autres encore en masses bacillaires ou presque fibreuses (VIII, IX).

Les trois premiers échantillons, nettement cristallisés et provenant des trois sortes de gîtes (éruptif, métamorphique et filonien), ont été empruntés à la collection de l'École des Mines.

I. — Apatite de Jumilla. La colline de Jumilla, située dans le sud-est de l'Espagne, au nord de Murcia, est constituée par une roche trachytique, à pâte rougeâtre, d'origine nettement éruptive, dans laquelle sont irrégulièrement disséminés les cristaux d'une apatite transparente et à peine colorée en jaune ou en vert.

II. — Apatite en cristaux limpides, légèrement teintés de vert, enclavés dans des schistes talqueux métamorphiques du Tyrol.

III. — Apatite en cristaux plats, très transparents et très faiblement colorés en vert, montrant les bases du prisme dominantes avec quelques petites facettes à éclat vitreux

très vif, provenant du gisement géodique de Knappenwand (Tyrol).

L'analyse a donné :

	I	II	III
Acide phosphorique	41,71	41,91	41,97
Fluor	3,54	3,58	3,63
Chlore	0.47	0,20	0,03
Chaux	54,95	55,00	54,65
Oxyde ferreux	traces	0,18	0.48
Quartz	—	—	0,80
	100,67	100,87	101,56

En groupant les éléments, on trouve :

	I	II	III
$P^2O^5 3CaO$	91,10	91,36	90,96
$P^2O^5 3FeO$	traces	0,30	0,79
$CaFl^2$	7,27	7,35	7,41
$CaCl^2$	0,73	0,31	0,06
Quartz	—	—	0,80
	99,10	99,32	100,02

On voit qu'il y a substitution d'une faible quantité d'oxyde ferreux à une proportion équivalente de chaux dans II et III, et substitution d'une petite quantité de chlore au fluor dans les trois échantillons. Si l'on transforme, par calcul, le poids du chlore en un poids équivalent de fluor, on trouve, au total, dans les trois échantillons :

	I	II	III
Fluor total	3,79	3,69	3,65

D'autre part, si l'on multiplie le poids de l'acide phosphorique par le facteur 0,0892, on a le fluor de l'apatite normale :

Fluor de l'apatite normale	3,72	3,74	3,74

L'accord est donc à peu près parfait entre les résultats d'analyses et la formule théorique :

Les apatites d'Odegarden, district de Bamble (Norvège), se présentent souvent en masses cristallines, largement clivables; d'autres sont presque compactes.

Les échantillons que j'ai analysés m'avaient été remis par M. Hessel, ingénieur civil des mines, qui dirige une importante exploitation de phosphates en Norvège. On sait que, dans le district de Bamble (1), l'apatite est associée à l'amphibole, souvent aussi à la biotite, à l'enstalite et à la pyrite magnétique, dans de nombreux filons, qui recoupent des roches diverses. A Odegarden, les filons traversent un gabbro, où le plagioclase a été transformé en wernérite et le pyroxène en amphibole, sur une certaine épaisseur, sous l'influence des actions filoniennes, qui ont donné naissance aux masses cristallines de phosphate de chaux.

IV. — Apatite d'Odegarden, de teinte gris verdâtre, peu transparente, en masses cristallines à grands clivages.

V et VI. — Apatites de même provenance présentant des portions teintées en vert et en jaune et possédant un éclat gras assez marqué.

(1) *Traité des gîtes métalliques*, par Fuchs et de Launay, 1893.

	IV	V	VI
P^2O^5	41,17	41,01	41,80
Fl	1,66	0,85	2,05
Cl	3,58	5,31	2,87
CaO	53,10	53,44	53,88
MgO	0,73	0,17	0,22
FeO	0,57	0,20	—
Fe^2O^3	—	0,53	0,68
SiO^2	—	0,14	0,11
	100,81	101,65	101,61

Le groupement des éléments dosés donne :

	IV	V	VI
P^2O^5 3CaO	87,75	88,75	89,66
P^2O^5 3MgO	1,60	0,37	0,48
P^2O^5 3FeO	0,94	0,36	—
P^2O^5 Fe^2O^3	—	—	0,96
Ca Fl^2	3,41	1,74	4,21
Ca Cl^2	5,60	8,24	4,49
Fe^2O^3	—	0,53	0,20
SiO^2	—	0,14	0,11
	99,30	100,13	100,11

Le calcul du fluor, effectué comme précédemment, conduit aux résultats ci-après :

Fluor dosé	1,66	0,85	2,05
Fluor correspondant au chlore	1,91	2,84	1,54
Fluor total	3,57	3,69	3,59
Fluor de l'apatite normale	3.67	3,66	3,72

La concordance est donc, ici encore, aussi complète que possible entre les quantités de chlore et de fluor dosées

et les quantités calculées d'après la formule de Gustave Rose.

Je citerai encore un autre échantillon d'apatite d'Odegarden, qui se rapproche des précédents par sa teinte claire d'un vert jaunâtre et par son éclat gras, mais qui en diffère par sa texture compacte et la complète absence de clivages. Il en diffère aussi par sa composition, dans laquelle entrent de l'alumine en proportion assez importante et un peu de soude.

Acide phosphorique	39,50
Fluor	1,50
Chlore	3,56
Chaux	41,83
Soude	0,33
Alumine	7,75
Oxyde de fer	0,23
Eau	0,25
Quartz	4,80
	99,75

Ici encore, malgré la différence de composition chimique et de caractères physiques, on retrouve des proportions normales d'acide phosphorique et de fluor ou de chlore; car le fluor dosé = 1,50; le fluor correspondant au chlore = 1,90; par conséquent, le fluor total = 3,40, et le fluor de l'apatite normale = 3,52.

Les gîtes de phosphates de l'Estramadure (Espagne) ont été reconnus comme étant d'origine hydrothermale. Ils consistent en filons, qui traversent tantôt le granite, tantôt les schistes et tantôt les calcaires, avec une allure particulière dans chacune de ces roches : nettement délimités et presque verticaux dans le granite, comme à Zarzola Major; divisés en plusieurs veines plus ou moins confuses

dans les schistes cambriens, comme à Logrosan ; épanouis en forme de grands amas dans le calcaire dévonien, comme à Cacérès.

Le minerai est en masses cristallines, caractérisées par une texture fibreuse très prononcée, et, en même temps, par une disposition zonée, qui atteste des venues successives de liquides, laissant déposer les matières dissoutes. Le phosphate est souvent accompagné de quartz et parfois aussi de spath fluor.

L'analyse de deux échantillons, l'un de Logrosan (VIII), l'autre de Cacérès (IX), a montré qu'ils renfermaient les proportions ci-après d'acide phosphorique et de fluor, avec de simples traces de chlore :

	VIII	IX
Acide phosphorique	36,12	39,58
Fluor dosé	3,16	3,45
Fluor calculé pour l'apatite normale	3,22	3,52

Le fluor et l'acide phosphorique présentent donc dans ces apatites fibreuses les mêmes proportions que dans l'apatite normale.

En résumé, on voit que, dans tous les gîtes précédents, les apatites offrent, malgré leurs différences d'aspect, une remarquable uniformité de composition, toutefois avec substitutions plus ou moins importantes entre les éléments isomorphes : d'une part, le fluor et le chlore; de l'autre, la chaux et diverses bases, qui sont, en général, des protoxydes, comme la magnésie ou l'oxyde ferreux, mais parfois aussi de l'alumine et de l'oxyde ferrique.

Les phosphates cristallisés du Canada donnent un premier exemple de dérogation à cette règle.

Ces phosphates, exploités dans les provinces de Québec et d'Ontario, forment de grandes lentilles au milieu de

pyroxénites associées à des cipolins. On a signalé dans ces gîtes la présence de wernérite, de calcite, de fluorine, de quartz, etc. Les phosphates eux-mêmes sont tantôt en masses cristallines, tantôt sous forme de sable cristallin ou à l'état de prismes hexagonaux, qui atteignent parfois de grandes dimensions. Leurs couleurs habituelles sont le vert émeraude et le rouge.

J'ai soumis à l'analyse deux échantillons de ces apatites, qui étaient accompagnées de cristaux de calcite.

Tous les deux étaient cristallisés en prismes hexagonaux: le premier (X), de Renfrew, était d'un brun rouge, avait près d'un décimètre de longueur et un centimètre de diamètre: le second, de Templeton, était vert foncé et avait de 6 à 8 centimètres de diamètre.

J'ai profité des grandes dimensions de ce cristal pour en examiner séparément la portion interne (XI) et la portion externe (XII), dans le but de constater si elles n'avaient pas subi, à des degrés différents, quelque influence métamorphique de la part des eaux qui avaient déposé la calcite; mais l'analyse a montré que la composition était identique au centre et à la surface du cristal ; en voici les résultats:

	X	XI	XII
P^2O^5	41,00	41,50	41,64
Fl	2,26	1,26	1.17
Cl	0,28	0,37	0,42
CO^2	1,50	2,30	2,31
CaO	50,84	52'90	52,90
MgO	traces	traces	traces
FeO	—	1,30	1,20
Fe^2O^3	4,59	0,22	0,30
SiO^2	0.55	0,30	0,37
	101,00	100.15	100,31

En groupant les éléments, on a :

$Ca^3P^2O^8$	83,78	88,30	88,53
$Fe^2P^2O^8$	—	2,15	2,02
$Fe^2P^2O^8$	5,60	0,44	0,57
$CaFl^2$	4,60	2·59	2,49
$CaCl^2$	0,44	0,52	0,67
$CaCO^3$	3,41	5,23	5,25
Fe^2O^3	1,62	—	—
SiO^2	0,55	0,30	0,37
	100,00	99,53	99,81

Les proportions de fluor et de chlore contenues dans ces échantillons sont beaucoup moindres que dans les apatites ordinaires.

On trouve, en effet, par l'analyse :

	X	XI	XII
Fluor dosé	2,24	1,26	1,17
Fluor correspondant au chlore	0,15	0,20	0,22
Fluor total	2,39	1.46	1,39

tandis que le calcul donnerait, pour les apatites normales d'égale teneur en acide phosphorique :

	3,66	3,70	3,71

Mais j'avais remarqué, d'autre part, que les acides donnaient lieu à une effervescence vive et je m'étais assuré

que le carbonate de chaux était uniformément distribué dans la masse de l'apatite [1].

Je fus ainsi conduit à supposer que le carbonate avait pu prendre la place d'une quantité équivalente de fluorure ou de chlorure de calcium.

Si l'on calcule, en effet, la proportion de fluor correspondant à l'acide carbonique dosé, on trouve, pour les trois échantillons :

Fluor correspondant à CO^2	1,30	1,99	2,00

et, en ajoutant ces quantités à celles précédemment calculées, on a :

3,69	3,45	3,39

On retrouve ainsi presque exactement les nombres que le calcul avait donnés pour le fluor de l'apatite normale.

Pareille conclusion se dégage de l'examen d'un autre échantillon d'apatite (XIII), qui figure dans la collection de l'École des Mines comme venant de London-Grove (Pensylvanie). Cet échantillon a la forme d'un grand prisme hexagonal de couleur verte assez sombre. L'analyse conduit à la composition suivante :

(1) En recueillant le gaz dégagé par l'action d'un acide sur une apatite du Canada, j'ai observé qu'il n'était pas entièrement absorbable par la potasse ; en outre de l'acide carbonique, il renfermait de l'oxygène et de l'azote à peu près en mêmes proportions que dans l'air atmosphérique. Cette observation, que j'avais consignée avant de connaître les curieuses expériences de M. Georges Friedel sur l'absorption des gaz (et notamment de l'air) par les zéolithes chauffées, puis refroidies, me semble pouvoir en être rapprochée. Je dois faire observer que d'autres apatites, traitées de même, n'ont donné aucun dégagement gazeux.

P^2O^5	41.55		
Fl	1,95	$Ca^3P^2O^8$	89,74
Cl	0,94	$Fe^3P^2O^8$	1,14
CO^2	1,42	$CaFl^2$	4,00
CaO	53,97	$CaCl^2$	1,57
MgO	traces	$CaCO^3$	3,22
FeO	0.73	Fe^2O^3	0,04
SiO^2	0,25	SiO^2	0,25
	100,81		99,96

On en déduit:

	XIII
Fluor dosé	1,95
Fluor correspondant à Cl	0,50
Fluor correspondant à CO^2	1,23
Total	3,68
Fluor de l'apatite normale	3,71

Ici la concordance est parfaite ; il semble vraiment que le carbonate de calcium se soit substitué, molécule à molécule. à du fluorure ou à du chlorure de calcium. En sorte que la composition serait représentée par la formule :

$$(Ca^3, Fe^3)P^2O^8 + Ca(Fl^2, Cl^2, CO^3)$$

J'ai pensé que cette substitution pouvait être attribuée aux phénomènes qui ont déterminé le dépôt de calcite dans les filons d'apatite et j'ai cherché à produire artificiellement une modification analogue par une opération de laboratoire. A cet effet, j'ai soumis de l'apatite en poudre à l'action d'une solution de carbonate de soude dans des tubes en verre épais, fermés à la lampe et chauffés pendant six jours à la température de 160°. L'expérience

a été faite séparément sur l'apatite exclusivement fluorée de Knappenwand (III) et sur l'apatite chlorée d'Odegarden (V). La poudre restée insoluble a été ensuite lavée avec soin et analysée. On a trouvé :

	III *bis*	V *bis*
P^2O^5	41,78	40,90
Fl	3,60	0,80
Cl	traces	4,60
CO^2	0,11	0.48
CaO	54,60	53,45
MgO	—	0,20
FeO	0,36	0,05
Fe^2O^3	—	0,67
SiO^2	0,72	0,11
	101,17	101,26

Composition calculée	III *bis*	V *bis*
$Ca^3P^2O^8$	90,70	88,65
$Mg^3P^2O^8$	—	0,44
$Fe^3P^2O^8$	0,60	0,12
$CaFl^2$	7,39	1,64
$CaCl^2$	—	7,19
$CaCO^3$	0,25	1,10
Fe^2O^3	—	0,67
SiO^2	0,80	0,11
	99,66	99,92

Si l'on compare ces résultats à ceux qui ont été trouvés plus haut sur les mêmes minéraux dans leur état primitif, on voit que l'action du carbonate de soude, presque nulle sur l'apatite fluorée de Knappenwand, a été, au contraire, assez marquée sur l'apatite chorée d'Odegarden; 1/7 du

chlore a disparu. Le calcul, fait comme précédemment, donne, pour l'apatite V *bis*, après action du carbonate alcalin :

Fluor dosé	0,80
Fluor correspondant à Cl	2,46
Fluor correspondant à CO^2	0,41
	3,67
Fluor de l'apatite normale	3,65

Par conséquent, il s'est produit une substitution analogue à celle qui avait attiré mon attention dans les apatites du Canada; je suis porté à croire que, dans celles-ci, la substitution s'est produite à l'époque même où les eaux thermo-minérales déposaient l'apatite et la calcite, que l'on trouve associées dans les gîtes de phosphates du Canada.

Une autre anomalie, dont l'explication me paraît plus difficile, s'est rencontrée dans l'examen d'apatites provenant du mont Greiner et de Golling (Tyrol) (collection de l'École des Mines).

Ces apatites d'un jaune clair sont enclavées dans un talc schisteux grisâtre, qui perd 4,7 0/0 d'eau par calcination prolongée. Elles diffèrent essentiellement des autres apatites par leur forme extérieure ; car elles ne portent aucune face cristalline.

L'une d'elles offre la forme d'un cône allongé, de $0^m,10$ de longueur, émoussé à la pointe et un peu recourbé, comme une dent de morse; l'autre est presque cylindrique, avec

extrémité arrondie. Mais elles présentent des clivages et particulièrement un clivage facile et brillant parallèlement à la base. L'examen de lames de clivage au microscope polarisant n'a révélé absolument aucune différence avec les apatites ordinaires, fait important que je n'ai voulu énoncer qu'après l'avoir soumis au contrôle de M. Termier, dont on connaît la très grande compétence en pareille matière.

L'analyse montre, dans ces apatites sans forme cristalline extérieure, une curieuse particularité : c'est qu'elles ne renferment qu'une quantité tout à fait insignifiante de fluor et de chlore, quantité absolument insuffisante pour répondre à la formule générale.

Deux analyses faites sur des échantillons d'aspect analogue, mais d'origine distincte (mont Greiner et Golling, Tyrol) ont donné :

	XIV	XV
P^2O^5	42,98	44,06
Fl	0,23	0,38
Cl	0,12	0,17
CaO	53,18	53,50
MgO	tr.	tr.
FeO	0,58	0,70
SiO^2	2,60	1,40
	99,69	100,21

On a constaté, sur les deux échantillons, une légère perte de poids par calcination (respectivement 0,35 et 0,42 0/0) : mais cette perte paraît devoir être attribuée à un dégagement de fluorure de silicium plutôt qu'à de l'eau en combinaison.

Composition calculée	XIV	XV
$Ca^3P^2O^8$	93,83	96,19
$CaFl^2$	0,47	0,78
$CaCl^2$	0,19	0,27
CaO	1,85	0,67
FeO	0,58	0,70
SiO^2	2,60	1,40
Perte au feu	0,35	0,42
	100,04	100,63

En supposant que la perte au feu soit due à de l'eau combinée plutôt qu'à un dégagement de fluorure de silicium, la composition calculée peut s'écrire :

$Ca^3P^2O^8$	93,83	96,19
$CaFl^2$	0,47	0,78
$CaCl^2$	0,19	0,27
CaO	1,85	0,67
FeO	0,58	0,70
SiO^2	2,60	1,40
H^2O	0,35	0,42
	99,90	100,43

Si l'on calcule, comme plus haut, le fluor total de ces deux échantillons et le fluor des apatites normales correspondantes, on arrive aux résultats suivants :

	XIV	XV
Fluor total (équivalent à Fl et Cl)	0,29	0,46
Fluor de l'apatite normale	3,83	3,92

La quantité existante atteint donc à peine le dixième de celle que comporterait la formule générale des apatites.

Or, il n'y a pas de carbonate de chaux dans ces apatites, mais seulement un peu de chaux en excès et un peu d'oxyde ferreux et de silice. Un quart environ de la silice isolée par les acides est soluble dans la potasse et doit être supposée en combinaison avec l'oxyde ferreux, peut-être aussi avec un peu de chaux.

Il reste, en effet, une petite proportion de chaux non saturée par l'acide phosphorique, tandis que, dans tous les cas précédents, le groupement des éléments dosés conduisait exactement à la composition du phosphate tribasique.

Mais peut-on attribuer quelque influence à une aussi faible proportion de chaux libre hydratée ou silicatée dans la cristallisation du phosphate de chaux? Ne doit-on pas plutôt admettre que le phosphate tribasique possède, par lui-même, un réseau cristallin semblable à celui de l'apatite?

Quoi qu'il en soit, il est fort remarquable que le seul exemple que l'on ait encore rencontré d'un phosphate tribasique de chaux, dépourvu de la quantité normale de fluorure, de chlorure ou de carbonate de calcium, soit en même temps dépourvu de toute forme cristalline extérieure, bien qu'il présente les clivages et les propriétés optiques d'une véritable apatite.

Au cours de l'impression de cette note, M. Lacroix m'a fait voir, dans la collection minéralogique du Muséum, un échantillon provenant du même gisement du mont Greiner et présentant la forme d'un gros prisme hexagonal basé, mais, sous tous les autres rapports, semblable aux échantillons de l'Ecole des Mines. Cette variété presque dépourvue de fluor, comme je m'en suis assuré de nouveau, peut donc avoir non seulement la structure et les propriétés optiques de la véritable apatite, mais aussi sa forme extérieure en prisme hexagonal (ou pseudo-hexagonal, d'après Mallard).

En terminant ce travail, je crois devoir rappeler que Brögger et Bäckström ont récemment décrit, sous le nom de *Dahllite*, un minéral, trouvé en petites croûtes fibreuses sur une apatite rouge à Odegarden, qui aurait pour formule :

$$2\,Ca^3\,P^2\,O^8 + Ca\,CO^3 + \frac{1}{2}\,H^2O$$

ce serait donc un phosphate avec carbonate de calcium, légèrement hydraté, mais sans fluor.

Je rappellerai aussi que M. Damour a fait connaître, en 1856 (1), une sorte d'apatite hydratée renfermant 6,96 de fluorure de calcium et 5,60 d'eau, à laquelle il a donné le nom d'*Hydroapatite* :

$$Ca^3\,P^2\,O^8 + \frac{1}{2}\,Ca\,Fl^2 + H^2O$$

ce minéral a été observé, en croûtes minces, mamelonnées, à texture fibreuse, dans les fentes d'une argile ferrugineuse à Saint-Girons (Ariège).

Un minéral tout à fait analogue, désigné sous le nom de Staffélite a été trouvé sur le calcaire, la dolomie et l'apatite, à Staffel (Nassau), à Amberg (Bavière) et à Waltsch (Bohême), par Stein et Forster (2).

---

(1) *Annales des Mines*, X, p. 65.

(2) *Manuel de minéralogie*, Des Cloizeaux, II, p. 438.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 6.

Compte rendu de la séance du 11 juin 1896.

PRÉSIDENCE DE M. HAUTEFEUILLE.

M. LE PRÉSIDENT prononce l'allocution suivante :

Depuis notre dernière séance, la Société de Minéralogie a été cruellement éprouvée en perdant l'un de ses fondateurs, M. Daubrée, mort le 29 mai.

J'ai la certitude de répondre aux sentiments de tous en rappelant aujourd'hui le souvenir d'un maître dont chacun de nous admirait l'œuvre et vénérait le caractère.

La Société a été représentée aux obsèques de notre illustre collègue et votre président a rempli la douloureuse mission de lui adresser un dernier adieu.

Discours de M. Hautefeuille aux obsèques de M. Daubrée.

Au nom de la Société Française de Minéralogie, je viens rendre un tribut d'hommages et de regrets au savant illustre qu'elle était fière de compter parmi ses fondateurs.

M. Daubrée a été l'un de nos présidents.

Pendant de longues années, assidu à nos séances, il a fait partie du petit groupe de savants éminents qui se sont attachés avec un zèle infatigable à relever et à développer le goût des études minéralogiques dans notre pays.

La présence du vénérable doyen de la section de minéralogie était une bonne fortune pour les jeunes membres de la Société, heureux et fiers de son approbation, instruits par ses appréciations : il excellait par son enthousiasme juvénile, ses compétences étendues à mettre en valeur les mérites des travanx les plus divers. Tous, nous nous rappelons les notices nécrologiques qu'il écrivait avec tant d'âme et que notre *Bulletin* conserve pieusement.

Je voudrais rendre les sentiments de respectueuse admiration que nous inspirait sa carrière remplie, non pas tant par des années que par des œuvres magistrales.

La publication de ses études de géologie expérimentale nous avait révélé l'unité du plan et la suite des idées du maître ; elle avait aussi mis en pleine lumière les secours que sont appelées à se prêter la géologie et la minéralogie : ainsi, ses très intéressantes observations sur la minéralisation des matériaux de construction par les eaux thermales l'avaient conduit à effectuer de remarquables synthèses minéralogiques.

Cette union des deux sciences a été réalisée, à son exemple, par plusieurs de ses élèves.

M. Daubrée avait voué à la science désintéressée un culte qui n'a pris fin qu'avec sa vie. Il aimait notre Société, les succès de ses membres étaient pour lui des joies profondes.

La perte d'un pareil homme sera sentie par le monde savant tout entier ; son deuil sera porté par la Société française de Minéralogie.

LISTE DES TRAVAUX DE MINÉRALOGIE DE M. H. DAUBRÉE.

Sur le gisement, la constitution et l'origine des amas de minerai d'étain. — *Bull. Soc. Géol.*, XII, 1840-1841. — *Ann. des Mines*, XX, 1841, p. 65-112. — *C. R.*, XII, 1841.

Sur les dépôts métallifères de la Suède et de la Norvège. — *C. R.*, XVI, 1843. — *Ann. des Mines*, IV, p. 199-282.

Sur la présence de l'axinite dans une roche fossilifère des Vosges. — *Bull. Soc. Géol.*, I, 1843-44, p. 408-410 et *C. R.*, XVIII, 1844, p. 870-871.

Sur le minerai de fer qui se forme journellement dans les marais et dans les lacs. — *Ann. des Mines*, X, 1846, p. 37-68.

Sur la distribution de l'or dans le gravier du Rhin. — *Ann. des Mines*, X, 1846, p. 3-36.

Sur le dépôt tertiaire du Sundgau (Haut-Rhin) et sur la transformation en kaolin des galets feldspathiques de ce dépôt. — *Bull. Soc. Géol.*, V, 1847, p. 48.

Notice sur le gisement du bitume, du lignite et du sel dans le terrain tertiaire des environs de Bechelbronn et de Lobsann (Bas-Rhin). — *Ann. des Mines*, XVI, 1849, p. 287-322.

Sur la production artificielle de quelques espèces minérales cristallines, particulièrement de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de titane et du quartz. — Sur l'origine des filons titanifères des Alpes. — *Bull. Soc. Géol.*, VII, 1847-1850, p. 267-276 et *Ann. des Mines*, XVI, 1849. p. 125-155.

Sur la présence du bismuth natif dans le minerai de fer de Framont. — *Bull. Soc. Géol.*, 1845-1850, p. 352.

Sur la production artificielle de l'apatite, de la topaze et de quelques autres minéraux fluorifères. — *Soc. Géol.*, VIII, 1850-1851, p. 347-350 et *Ann. des Mines*, XIX, 1851, p. 684-705.

Sur la présence de l'arsenic et de l'antimoine dans les combustibles minéraux dans diverses roches et dans l'eau de la mer. — *Bull. Soc. Géol.*, VIII, 1850-51, p. 350-352 et *Ann. des Mines*, XIX, 1851, p. 665-683.

Notes minéralogiques. — *Ann. des Mines*, I, 1852, p. 121-124.

Sur la production artificielle des silicates et des aluminates par la réaction des vapeurs sur les roches. — *Soc. Géol.*, XII, 1854-55, p. 255-305.

Association de l'arsenic aux bitumes minéraux. — *Ann. des Mines*, XIV, 1855, p. 472-475.

Sur la relation des sources thermales de Plombières avec les filons métallifères et sur la formation contemporaine des zéolithes. — *Bull. Soc. Géol.*, XVI, 1858-59, p. 562-591. — *Ann. des Mines*, XIII, 1858, p. 287-256.

Observations sur les zéolithes formées dans un béton romain par les eaux thermales de Luxeuil (Haute-Saône). — *Bull. Soc. Géol.*, XVIII, 1860-61, p. 108-110.

Observations sur la présence de la breunérite dans la météorite d'Orgueil. — *C. R. Ac. des Sc.*, LIX, 1864, p. 830.

Expériences sur les décompositions chimiques provoquées par les actions mécaniques dans divers minéraux, tels que le feldspath. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXIV, 1865, p. 339.

Note sur le kaolin de La Lizolle et d'Echassières (Allier) et sur l'existence de minerai d'étain qui y a été exploité à une époque extrêmement reculée. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXVIII, 1869, p. 1135-1139.

Note sur l'existence de gisements de bauxite dans les départements de l'Hérault et de l'Ariège. — *Soc. Géol.*, XXVI, 1869, p. 915-918.

Observations relatives au phosphore de fer cristallisé obtenu par M. Sidot. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXIV, 1872, p. 1427-28.

Sur la formation contemporaine dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne) de diverses espèces minérales cristallisées, notamment du cuivre gris antimonial (tétraédrite), de la pyrite de cuivre (chalcopyrite), du cuivre panaché (philippsite) et du cuivre sulfuré (chalcosine). — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXX, 1875, p. 461-469.

Expériences sur l'imitation artificielle du platine natif magnétipolaire. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXX, 1875, p. 526-532.

Formation contemporaine dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains Haute-Marne) de diverses espèces minérales : galène, anglésite, pyrite et silicates de la famille des zéolithes, notamment la chabasie. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXX, 1875, p. 604-607.

Association, dans l'Oural, du platine natif à des roches à base de péridot : relation d'origine qui unit ce métal avec le fer chromé. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXX, 1875, p. 707-714.

Formation contemporaine de la sidérose et conditions de gisement de la source thermale de Bourbon-l'Archambault (Allier). — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, 1875, p. 1300-1302.

Notice complémentaire sur la formation contemporaine de minéraux par les sources thermales de Bourbonne-les-Bains : production de la phosgénite. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXXI, 1875, p. 182-185.

Exemples de formation contemporaine de la pyrite de fer dans des sources thermales et dans l'eau de la mer. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXXI, 1875, p. 854-855.

Minéralisation subie par des débris organiques, végétaux et animaux, dans l'eau thermale de Bourbonne-les-Bains. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXXI, 1875, p. 1008-1011.

Formation contemporaine de diverses espèces minérales sous l'action de sources thermales. — *Ass. fr. C. R.*, 1875, p. 687-689.

Formation contemporaine de diverses espèces minérales cristallisées dans la source thermale de Bourbonne-les-Bains. — *Ann. des Mines*, VIII, 1875, p. 439-484.

Note sur un silicate alumineux hydraté, déposé par la source thermale de Saint-Honoré (Nièvre) depuis l'époque romaine. — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXXIII, 1875, p. 724-726.

Sur la présence de la tridymite dans les briques zéolithiques de Plombières et du quartz dans les laves péridotiques d'Oahu. — *Bull. de la Soc. Géol.*, IV, 1876, p. 523-524.

Formation contemporaine de zéolithes sous l'influence de sources thermales, aux environs d'Oran (Algérie). — *C. R. de l'Ac. des Sc.*, t. LXXXIV, 1877, p. 157-159.

Observations sur le fer natif de Sainte-Catherine, sur la pyrrhotine et la magnétite qui lui sont associées. — *Ibid.*, t. LXXXIV, 1875, p. 1124-1130.

Substances cristallines produites aux dépens de médailles antiques, immergées dans les eaux thermales de Baracci, commune d'Olmeto (Corse). — *Ibid.*, t. XCII, 1881, p. 57-59, et XCIII, p. 572-574.

Production contemporaine du soufre natif dans le sous-sol de Paris. — *Ibid.*, p. 101-103.

Nouvelle rencontre du soufre natif dans le sol de Paris. — *Ibid.*, p. 1440.

M. Daubrée a publié, en outre, de nombreuses observations sur les météorites.

M. le Président proclame membre de la Société M. Costa-Foro, présenté dans la séance précédente.

Reproduction artificielle de l'hydrargillite.

Par M. A. de Schulten.

Il ressort des recherches, effectuées par Bonsdorff, Becquerel et M. Ditte, qu'on obtient de l'hydrate d'aluminium cristallin, ayant la composition de l'hydrargillite, $Al^2(OH)^6$, par l'action lente d'un acide tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide carbonique sur un aluminate alcalin. Les produits obtenus par ces savants ne paraissent pas avoir été nettement cristallisés. Du moins jusqu'ici aucun produit artificiel n'a été identifié avec l'hydrargillite. J'ai entrepris la tâche de reproduire ce minéral en cristaux déterminables.

En faisant agir très lentement l'acide carbonique de l'air sur des solutions d'aluminates alcalins de teneur en alumine variable, je ne suis point parvenu à obtenir des cris-

taux nets. La précipitation de l'hydrate d'aluminium d'une solution ammoniacale m'a donné un meilleur résultat. J'ai chauffé 10 litres de la solution saturée d'hydrate d'aluminium dans l'ammoniaque étendue, pendant quinze jours au bain-marie, dans un flacon, en ayant soin de ne laisser échapper l'ammoniaque que très lentement. Au bout de ce temps, il s'est déposé sur les parois du flacon une croûte cristalline d'hydrate d'aluminium ayant la composition de l'hydrargillite et offrant, comme le minéral naturel, l'aspect de prismes raccourcis à contours hexagonaux. Ces cristaux sont pourtant extrêmement petits, et il en est de même des cristaux obtenus par l'action de l'aluminium métallique sur l'ammoniaque étendue à chaud ou à froid. Il se forme par cette réaction une solution assez riche en aluminium qui, le point de saturation atteint, laisse déposer brusquement la plus grande partie de l'hydrate d'aluminium dissous.

Des cristaux plus grands s'obtiennent par la précipitation lente de l'hydrate d'aluminium d'une solution alcaline chaude au moyen de l'acide carbonique. J'opère de la manière suivante. On dissout 25 grammes d'aluminium du commerce dans une solution de 75 grammes de soude caustique, puis dans 400 centimètres cubes d'eau en se servant d'un ballon de verre résistant. La réaction terminée, on ajoute à la liqueur exactement la quantité d'eau qui s'est évaporée et on la laisse refroidir en contact de l'air pour précipiter, par oxydation, l'oxyde ferreux (provenant du fer contenu dans l'aluminium) qui est resté dissous. On chauffe la liqueur filtrée dans un ballon de verre résistant d'environ un litre et on fait passer un courant lent d'acide carbonique dans l'espace vide du ballon. La température doit être maintenue près du point d'ébullition du liquide. Si l'opération est bien conduite, la cristallisation de l'hy-

drate d'aluminium commence après huit à dix heures. La liqueur se trouble alors très légèrement par la formation de petits cristaux qui s'attachent aux parois de la fiole et grossissent peu à peu. On laisse s'effectuer la cristallisation pendant quelques heures, puis on vide le flacon et on lave les cristaux à grande eau. Pour obtenir un produit bien cristallisé, il est nécessaire que la liqueur, au moment où commence la cristallisation, ne soit ni trop concentrée ni trop étendue. Il paraîtrait ainsi qu'on pourrait partir d'une solution de concentration convenable et la maintenir constante pendant toute la durée de l'opération au moyen d'un réfrigérant. Cependant, des expériences multipliées m'ont montré qu'il est préférable de laisser se concentrer la liqueur pendant le passage du courant d'acide carbonique, de façon que la liqueur, au commencement de la cristallisation, occupe environ 260 centimètres cubes.

L'analyse des cristaux a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $Al^2(OH)^6$.
Al^2O^3	64,47	65,43
H^2O	34,76	34,57
SiO^2	0,53	—
	99,76	100,00

Les cristaux se dissolvent lentement dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique à chaud. Leur poids spécifique est de 2,423 à 15°. Le poids spécifique de l'hydrargillite naturelle est de 2,420 d'après M. W.-C. Brögger (1).

L'hydrargillite artificielle est en prismes brillants et limpides monocliniques, tantôt allongés, tantôt très raccourcis. On observe les faces *p* (001), h^1 (110) et *m* (110),

(1) *Zeitsch. für Krystallographie*, t. XVI, p. 48, 1890.

c'est-à-dire les faces les plus développées du minéral naturel. Les plus gros cristaux sont longs d'environ $0^{mm},3$ et ont environ $0^{mm},12$ dans chacune des deux dimensions transversales. Ils présentent un clivage facile suivant *p*.

Quand on examine au microscope un cristal reposant sur la face *p*, on voit que les angles h^1m et *mm* sont très voisins de 120°. Chez les cristaux naturels, ces angles sont de 120°24'45" et de 119°10'30" d'après M. Brögger. Fréquemment on observe des angles rentrants révélant des macles.

Les cristaux vus à plat, entre des nicols croisés en lumière polarisée parallèle, se montrent fréquemment divisés en secteurs. Assez rarement, on observe des cristaux simples qui s'éteignent parallèlement à l'arête ph^1.

Chez les cristaux reposant sur la face h^1, les extinctions sont longitudinales. L'allongement est positif.

Dans une préparation, où j'ai laissé s'effectuer la cristallisation plus vite que d'ordinaire, j'ai obtenu de petits cristaux offrant des macles suivant h^1 comme face d'association avec axe de rotation perpendiculaire, macles qui ont été signalées sur les cristaux naturels par M. Brögger. Sur des cristaux maclés suivant cette loi et reposant sur deux arêtes *mm*, de façon que les cristaux sont vus perpendiculairement au plan de symétrie, j'ai pu mesurer au microscope l'angle des normales *pp*; il est égal à environ 9°. On en déduit $\beta = 85°30'$. D'après M. Brögger, cet angle est égal à 85°29'10" chez les cristaux naturels. L'extinction se fait sous un angle de 20° environ vers l'angle aigu des arêtes *p* et h^1. L'angle correspondant de l'hydrargillite naturelle est près de 21° d'après M. Brögger. La direction de la trace de la macle est positive.

Outre les macles ci-dessus décrites, on en observe d'autres qu'il est impossible de débrouiller à cause des petites dimensions des cristaux. Ainsi, chez un cristal reposant

sur une face de la zone h^1m, j'ai observé que cette face, entre des nicols croisés en lumière polarisée parallèle se divisait en huit secteurs.

Sur la reproduction artificielle de la darapskite.

Par M. A. de Schulten.

Parmi les minéraux nouveaux trouvés dans les pampas du Chili, par feu le docteur Dietze, et décrits par lui (1) et par M. A. Osann (2), il y a un sel cristallisant en tables monocliniques, dont la composition est représentée par la formule $NaAzO^3, Na^2SO^4, H^2O$: c'est ce minéral qu'on a nommé darapskite.

On l'obtient artificiellement, avec facilité, par la réaction mutuelle des deux sels composants. Pour le préparer rapidement à l'état pur, il convient d'opérer de la manière suivante :

On dissout 250 grammes de sulfate de sodium, $Na^2SO^4 + 10Aq$, dans 500^{cc} d'eau chaude, on ajoute 400 grammes de nitrate de sodium et on chauffe, en agitant la liqueur, jusqu'à ce que tout soit dissous. On doit chauffer avec précaution pour ne pas déterminer une précipitation de sulfate de sodium anhydre. La liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement des cristaux transparents de darapskite. La cristallisation est terminée au bout de 24 heures. Les cristaux sont pressés entre des papiers à filtrer. Le rendement est d'environ 35 grammes de matière pure. L'eau mère abandonnée à l'évaporation spontanée fournit une nouvelle quantité de cristaux plus grands que les premiers et se prêtant mieux à l'examen cristallographique.

(1) *Zeitschrift für Krystallographie*, t. XIX, p. 445; 1891.
(2) *Zeitschrift für Krystallographie*, t. XXIII, p. 584; 1894.

L'analyse des cristaux a fourni les nombres suivants qui conduisent à la formule de la darapskite :

	Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé.
Na^2O	37,96		37,99
Az^2O^5	22,23		22,03
SO^3	32,45	32,57	32,64
H^2O	7,34	7,31	7,34
	99,98		100,60

Ce sel est inaltérable à la température ordinaire; à 100° il perd lentement son eau. La densité est de 2,197 à 15°. La densité de la darapskite naturelle est de 2,203, d'après M. Osann.

La darapskite artificielle, comme le minéral naturel, est en cristaux monocliniques, aplatis suivant h^1. Les plus grands cristaux ont environ 1 centimètre de longueur sur 0c,7 de largeur et seulement 0mm,5 d'épaisseur. On observe les faces h^1 100, dominante, p (001), g^1 (010), m (110), o^1 (101), $o^{2/3}$ (302), $a^{1/2}$ ($\bar{2}01$), toutes très étroites. Les cristaux présentent un clivage assez facile suivant h^1 qui est aussi la face la mieux réfléchissante. Les autres faces réfléchissant assez mal, les mesures goniométriques que j'ai effectuées ne sont qu'approximatives.

Je donne ici les angles des normales que j'ai mesurés et les angles du minéral naturel mesurés par M. Osann :

		Cristaux artificiels.	Cristaux naturels.
h^1p	(100) (001)	= 76°50′	77°5
h^1m	(100) (110)	= 56°0′	56°5′
h^1o^1	(100) (101)	= 54°0′	53°42′
$h^1o^{2/3}$	(100) (302)	= 44°50′	45° appr.
$h^1a^{1/2}$	(100) ($\bar{2}01$)	= 52°50′	52°10′

Chez des cristaux artificiels, comme chez les cristaux naturels, on obtient facilement sur la face h^1 des figures de corrosion qui caractérisent le système monoclinique. Les cristaux rayent le sel gemme, mais ne rayent pas le calcaire. La dureté des cristaux naturels est de 2 à 3.

D'après M. Osann, les cristaux naturels sont souvent maclés parallèlement à h^1 avec l'axe de macle perpendiculaire. Tous les cristaux artificiels que j'ai examinés sont des cristaux simples, qu'ils soient obtenus à chaud ou à froid.

En 1857, Ch. de Marignac (1) a décrit un sel qui cristallise en tables orthorhombiques, présentant les face g^1 (010), dominante, p (001), m (110), e^1 (011), h^2 (310), très étroites. L'analyse des cristaux a fourni à Marignac des nombres qui conduisent à la formule $2NaAzO^3$, $2Na^2SO^4$, $3H^2O$. La teneur en eau de ce sel, s'élevant d'après Marignac à 10,19 pour 100 (calculée 10,62), constituerait une différence essentielle entre ce sel et la darapskite. Mais il faut remarquer d'abord que le sel de Marignac se forme précisément dans les mêmes conditions que la darapskite, c'est-à-dire par l'évaporation spontanée d'une solution mixte de nitrate et de sulfate de sodium. De plus, si l'on compare certains angles des cristaux prétendus orthorhombiques de Marignac à certains angles des cristaux monocliniques de darapskite, on trouve une concordance frappante. Ainsi, si l'on admet qu'il y ait identité entre le sel de Marignac et la darapskite, il est évident que les faces h^1 et g^1 de la darapskite correspondent aux faces g^1 et p des cristaux de Marignac, et par conséquent la face m de ceux-là peut correspondre à e^1 de ceux-ci : or, l'angle des normales h^1m chez la darapskite est de 56°5' d'après M. Osann, et l'angle

(1) *Annales des Mines*, 5e série, t. XII, p. 44.

des normales g^1e^1 des cristaux de Marignac est de 55°35′, d'après ce savant. Chez la darapskite on a dans la zone $p : h^1$ l'angle des normales $h^1o^1 = 53°42'$ et dans la zone correspondante chez les cristaux de Marignac l'angle des normales $g^1m = 53°30'$.

De ces faits, je conclus qu'il y a des erreurs dans la détermination de la teneur en eau et du système cristallin des cristaux préparés par Marignac, que ces cristaux étaient en réalité identiques à la darapskite, et qu'ainsi c'est Marignac qui, le premier, a obtenu le sel qui constitue ce minéral.

Production artificielle d'un chlorocarbonate de sodium et de magnésium.

Par M. A. de Schulten.

En 1893, M. Clemens Winkler (1) signala la formation accidentelle d'un chlorocarbonate de sodium et de magnésium, ayant la formule Na^2CO^3, $MgCO^3$, NaCl, dans une usine allemande où l'on fabrique de la soude par le procédé de M. Solvay, en employant une source salée très riche en chlorure de magnésium. Ce chlorocarbonate se dépose dans des tuyaux réfrigérants par lesquels passe l'eau de la source après avoir été saturée d'ammoniaque et de carbonate acide d'ammonium. V. von Zepharovich a constaté que ce sel cristallise en octaèdres réguliers.

J'ai réussi à reproduire ce chlorocarbonate en opérant de la manière suivante. Je dissous 20 grammes de carbonate de sodium anhydre et 150 grammes de chlorure de sodium dans 500cc d'eau dans un ballon; j'ajoute à la liqueur

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1893, p. 445.

une solution de 15 grammes de chlorure de magnésium dans 50cc d'eau et je chauffe au bain-marie pendant sept, huit heures, le ballon fermé d'un bouchon. Le précipité amorphe floconneux qui se produit d'abord et qui remplit presque toute la liqueur se contracte peu à peu et se transforme en cristaux brillants de chlorocarbonate de sodium et de magnésium. Il reste pourtant toujours une certaine quantité de carbonate basique de magnésium amorphe et léger dont on peut facilement débarrasser les cristaux par des lévigations avec l'eau mère chaude (1). Les cristaux étant très vite attaqués par l'eau comme je le montrerai tout à l'heure, on les purifie de l'eau mère en les pressant rapidement entre des papiers à filtrer. Ils peuvent être desséchés à 100°.

Deux analyses de ces cristaux provenant de préparations différentes ont donné les nombres suivants, qui conduisent à la formule Na^2CO^3, $MgCO^3$, NaCl.

	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
Na^2O	25,23	25,21	24,95
MgO	15,71	15,74	16,21
CO^2	35,71	35,87	35,34
NaCl	23,82	23,64	23,50
	100,47	100,46	100,00

Deux autres déterminations de l'acide carbonique m'ont donné en centièmes 35,75 et 35,69.

(1) On peut éviter la formation de ce carbonate basique de magnésium si l'on substitue du bicarbonate de sodium au carbonate neutre dans la préparation du chlorocarbonate, mais il se dépose alors par le refroidissement de l'eau mère un peu de bicarbonate de sodium qui vient souiller les cristaux du chlorocarbonate. Ceux-ci sont du reste plus grands et plus nets s'ils ont été produits à l'aide de carbonate de sodium neutre.

Le chlorocarbonate de sodium et de magnésium cristallise en octaèdres réguliers. Si l'on observe les cristaux au microscope en lumière polarisée parallèle entre des nicols croisés on voit qu'ils demeurent éteints dans toutes les positions, et en lumière polarisée convergente ils ne présentent pas de croix.

Les dimensions des cristaux atteignent ordinairement $0^{mm},06$ quelquefois $0^{mm},25$. Leur densité s'élève à 2,377 à 15°.

Les cristaux sont attaqués par l'eau froide ainsi que le montre l'expérience suivante. J'ai agité $2^{gr},1140$ de chlorocarbonate pur (renfermant 23,64 pour 100 de chlorure de sodium au lieu de 23,50 d'après la formule) avec 50^{cc} d'eau pendant deux minutes, et j'ai analysé la liqueur filtrée. L'analyse m'a donné en centièmes de la matière employée : NaCl, 2,64; Na^2CO^3, 1,50, et $MgCO^3$, 0,47; total 4,61 p. 100 de matière dissoute. Si l'on laisse les cristaux en contact avec de l'eau froide pendant quelques heures, on observe au microscope que leurs faces sont corrodées et couvertes d'une couche gélatineuse qui retarde l'action ultérieure de l'eau. Soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau renouvelée de temps en temps, les cristaux se décomposent complètement en chlorure de sodium, carbonate de sodium et carbonate de magnésium dont une petite quantité se dissout.

Chauffés au rouge les cristaux fondent en se décomposant. Quand on traite la masse fondue par l'eau, la plus grande partie du magnésium reste comme résidu insoluble à l'état d'oxyde.

Si dans la préparation du chlorocarbonate de sodium et de magnésium on diminue successivement la quantité de chlorure de sodium en augmentant la quantité de carbonate de sodium, on obtient un produit qui est toujours bien

cristallisé mais qui renferme de moins en moins de chlore. Ce produit est un mélange de deux corps, le chlorocarbonate que je viens de décrire et un carbonate double de sodium et de magnésium ayant la composition donnée par la formule Na^2CO^3, $MgCO^3$. Ce carbonate double avait été obtenu par Henri Sainte-Claire Deville (1) par l'action du bicarbonate de sodium sur le carbonate de magnésium. Il l'a obtenu en cristaux microscopiques qui n'ont pas été décrits. Ce sel étant le seul qui se rapproche un peu du chlorocarbonate que j'ai préparé, il m'a semblé intéressant de le soumettre à un examen comparatif par rapport à celui-ci.

Je prépare ce carbonate double par le procédé suivant : à la solution de 100 grammes de carbonate de sodium anhydre dans 400cc d'eau, j'ajoute une solution de 20 gr. du sel $Mg(AzO^3)^2 + 6aq$ dans 50cc d'eau (on peut même employer la quantité correspondante de chlorure de magnésium sans qu'il se forme de chlorocarbonate) et je chauffe au bain-marie pendant quatre, cinq heures. Il se produit des cristaux brillants de carbonate double de sodium et de magnésium qu'on sépare par des lévigations avec l'eau mère chaude du carbonate basique de magnésium amorphe qui reste après l'opération. On purifie les cristaux de l'eau mère adhérente en les pressant entre des papiers à filtrer.

L'analyse des cristaux a fourni les nombres suivants qui conduisent à la formule Na^2CO^3, $MgCO^3$.

	Trouvé.	Calculé.
Na^2O	32,35	32,61
MgO	21,15	21,20
CO^2	46,82	46,19
	100,32	100,00

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 75.

Le carbonate double de sodium et de magnésium cristallise en rhomboèdres basés ayant à peu près les mêmes dimensions que les cristaux du chlorocarbonate. Sur la face *p*, les extinctions se font parallèlement aux diagonales du rhombe. L'angle aigu de la face *p* est égal à environ 73° et l'angle *pp* est ainsi égal à environ 77°. On rencontre souvent des cristaux dont les faces *p* et a^1 sont également développées de façon que les cristaux prennent l'apparence d'octaèdres réguliers et, par ce fait, pourraient être confondus avec des cristaux de chlorocarbonate. Un tel cristal de carbonate double reposant sur la face a^1 demeure éteint dans toutes les positions entre des nicols croisés en lumière polarisée parallèle comme les cristaux de chlorocarbonate. Mais si on l'observe en lumière polarisée convergente, on voit qu'il présente la croix des cristaux uniaxes. Les cristaux sont négatifs.

La densité des cristaux est plus grande que celle du chlorocarbonate. Elle s'élève à 2,729 à 15°.

Les cristaux sont attaqués par l'eau froide mais moins vite que les cristaux de chlorocarbonate. J'ai agité $2^{gr},1170$ de carbonate, ou à peu près la même quantité que dans l'expérience correspondante avec le chlorocarbonate, avec 50^{cc} d'eau pendant deux minutes, et la liqueur filtrée a donné à l'analyse en centièmes de la matière employée : Na^2CO^3, 0,76 et $MgCO^3$, 0,13; total 0,89 pour 100 de matière dissoute.

Je me permettrai, en concluant, de faire remarquer qu'il est bien possible que le chlorocarbonate de sodium et de magnésium, que je viens de décrire, soit identique au minéral *northupite* trouvé au lac Borax en Californie, par M. Ch. Northup. D'après M. W.-M. Foote (1) qui a décrit

(1) *American Journal of Science*, vol. L, p. 480, décembre 1895.

ce nouveau minéral, il cristallise en octaèdres réguliers. L'analyse quantitative du minéral n'a pas encore été faite, mais l'analyse qualitative montre que c'est un chlorocarbonate de sodium et de magnésium.

Calcul des constantes optiques d'un mélange de substances isomorphes. Application aux feldspaths.

Par Fréd. Wallerant.

Plusieurs minéralogistes, étudiant les propriétés des mélanges de substances isomorphes, furent amenés à établir des formules leur donnant les constantes optiques de ces mélanges en fonctions des constantes des corps mélangés. Mais ces formules, n'ayant été établies que dans des cas particuliers, il était intéressant de traiter le cas général et d'en faire l'application aux feldspaths.

Avant d'aborder le problème, j'appellerai l'attention sur une forme de l'équation de l'ellipsoïde qui peut être utile dans les recherches optiques.

Un ellipsoïde peut être considéré comme une surface du second ordre passant par les cercles d'intersection de ses plans cycliques et d'une sphère ayant pour rayon l'axe moyen, son équation peut donc être mise sous la forme :

$$x^2 + y^2 + z^2 - n_m{}^2 - k(x\mathrm{Cos}\alpha + y\mathrm{Cos}\beta + z\mathrm{Cos}\gamma)$$
$$(x\mathrm{Cos}\alpha' + y\mathrm{Cos}\beta' + z\mathrm{Cos}\gamma') = 0.$$

n_m étant l'axe moyen ($\mathrm{Cos}\alpha, \mathrm{Cos}\beta, \mathrm{Cos}\gamma$), ($\mathrm{Cos}\alpha', \mathrm{Cos}\beta', \mathrm{Cos}\gamma'$) les cosinus directeurs des normales aux plans cycliques, c'est-à-dire des axes optiques si l'ellipsoïde est considéré comme un ellipsoïde d'élasticité.

Mais si maintenant θ, θ' sont les angles d'un rayon vec-

teur ρ avec les axes optiques, cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\rho^2 = \frac{n_m^2}{1 - k\mathrm{Cos}\theta.\mathrm{Cos}\theta'}$$

qui permet d'en étudier plus facilement les propriétés.

Soient, en effet, n_g, n_p le grand et le petit axe de l'ellipsoïde et 2V l'angle des directions des axes optiques qui ont pour bissectrice le grand axe, on a évidemment les deux égalités :

$$n_g^2 = \frac{n_m^2}{1 - k\mathrm{Cos}^2\mathrm{V}} \qquad n_p^2 = \frac{n_m^2}{1 + k\mathrm{Sin}^2\mathrm{V}}$$

qui donnent pour k une valeur positive. Si on avait pris les directions des axes optiques ayant pour bissectrice le petit axe, on aurait obtenu pour k une valeur égale et de signe contraire. Dans tout ce qui suivra nous supposerons k positif, et le cristal sera positif ou négatif suivant que l'on aura 2V plus petit ou plus grand que $\frac{\pi}{2}$.

D'autre part, pour que l'équation précédente représente un ellipsoïde, il faut que les carrés des trois axes soient positifs, autrement dit puisque k est positif que la condition

$$k\mathrm{Cos}^2\mathrm{V} < 1$$

soit remplie.

Abordons maintenant le problème lui-même.

On sait que Mallard a demontré dans le *Bulletin* de la Société minéralogique et dans son traité de cristallographie optique, que le rayon secteur ρ de l'ellipsoïde d'élasticité d'un mélange, formé des quantités m_1 et m_2 de deux corps dont les ellipsoïdes ont pour rayons vecteurs dans la même direction ρ_1 et ρ_2, est donné par la formule :

$$\rho = \frac{m_1\rho_1 + m_2\rho_2}{m_1 + m_2},$$

qui donne, dans le cas ou $\rho_2 = \rho_1$, $\rho = \rho_1 = \rho_2$, autrement dit l'ellipsoïde du mélange passe par la courbe d'intersection des ellipsoïdes des composants.

Si donc :

$$\varphi_1 = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_{m^2_1}} - \frac{k_1}{n_{m^2_1}} (x \operatorname{Cos}\alpha_1 + y\operatorname{Cos}\beta_1 + z\operatorname{Cos}\gamma_1)$$

$$(x \operatorname{Cos}\alpha_1' + y\operatorname{Cos}\beta_1' + z\operatorname{Cos}\gamma_1') - 1 = 0$$

$$\varphi_2 = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_{m^2_2}} - \frac{k_2}{n_{m^2_2}} (x\operatorname{Cos}\alpha_2 + y\operatorname{Cos}\beta_2 + z\operatorname{Cos}\gamma_2)$$

$$(x\operatorname{Cos}\alpha'_2 + y\operatorname{Cos}\beta'_2 + z\operatorname{Cos}\gamma'_2) - 1 = 0$$

sont les équations des ellipsoïdes composants, l'équation de l'ellipsoïde composé sera de la forme :

$$\varphi_1 + l\varphi_2 = 0.$$

l étant un coefficient dépendant de m_1 et de m_2 dont il est facile de déterminer la valeur, en mettant l'équation en coordonnées polaires; elle devient ainsi :

$$\rho^2 = \frac{1 + l}{\dfrac{1 - k_1\operatorname{Cos}\theta_1\operatorname{Cos}\theta'_1}{n_{m^2_1}} + l\,\dfrac{1 - k_2\operatorname{Cos}\theta_2\operatorname{Cos}\theta'_2}{n_{m^2_2}}}$$

où $\theta_1\,\theta'_1$, $\theta_2\,\theta'_2$ sont les angles formés par le rayon vecteur, respectivement avec les axes optiques de chacun des ellipsoïdes composants.

Or si ρ_1 et ρ_2 sont les longueurs interceptées par ces ellipsoïdes sur le même rayon vecteur, on a :

$$\rho_1^2 = \frac{n_{m^2_1}}{1 - k_1\operatorname{Cos}\theta_1\operatorname{Cos}\theta'_1} \qquad \rho_2^2 = \frac{n_{m^2_2}}{1 - k_2\operatorname{Cos}\theta_2\operatorname{Cos}\theta'_2}$$

et
$$\rho = \frac{m_1\rho_1 + m_2\rho_2}{m_1 + m_2}$$

en substituant ces valeurs dans l'équation précédente, on obtient pour l la valeur :

$$l = -\frac{\rho_2^2}{\rho_1^2}\,\frac{\rho^2 - \rho^2_1}{\rho^2 - \rho^2_2} = \frac{m_2}{m_1}\,\frac{\rho_2^2}{\rho_1^2}\,\frac{m_1(\rho_1 + \rho_2) + 2m_2\rho_2}{m_2(\rho_1 + \rho_2) + 2m_1\rho_1}$$

valeur qui reste constante quand on fait varier la direction du rayon vecteur; or, si celui-ci passe par un point de la courbe d'intersection des deux ellipsoïdes $\rho_1 = \rho_2$ et par suite :

$$l = \frac{m_2}{m_1}$$

l est donc égal au rapport des quantités des deux substances mélangées.

Donc quand m_2 varie depuis 0 à $m_1 + m_2$ et quand en même temps m_1 varie depuis $m_1 + m_2$ à 0, l varie depuis 0 à $+\infty$ en restant toujours positif.

Réciproquement la forme de l'équation, en coordonnées polaires, montre que pour toute valeur positive de l, ρ^2 est positif pour toute direction du rayon vecteur, puisque tous les termes de son expression sont positifs; autrement dit pour toute valeur positive de l, l'équation représente un ellipsoïde.

La forme particulière sous laquelle se présente l, permet d'obtenir plusieurs résultats importants.

D'abord l'équation de l'ellipsoïde composé pour un mélange de deux substances étant

$$m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2 = 0$$

il est facile de voir par un raisonnement très simple que l'équation de l'ellipsoïde composé pour un mélange d'un nombre quelconque de substances est :

$$\Sigma\, m.\varphi. = 0$$

pourvu, bien entendu, que φ soit prise sous la forme indiquée plus haut.

D'autre part, il arrive souvent dans la pratique que les constantes optiques des deux substances simples, qui se mélangent isomorphiquement, soient moins bien connues que les constantes de deux des mélanges isomorphes et qu'alors il y ait intérêt à faire intervenir les deux derniers pour obtenir les constantes d'un troisième; mais dans ce cas les coefficients par lesquels il faut multiplier les équations des ellipsoïdes composants pour obtenir l'équation de l'ellipsoïde composé, ne sont plus m_1 et m_2, mais des fonctions de m_1 et m_2, qu'il est facile de calculer.

Soient, en effet, l' et l'' les valeurs de l correspondant aux deux mélanges bien connus et ρ', ρ'' les longueurs interceptées par leur ellipsoïde sur un même rayon vecteur, on a :

$$\rho' = \frac{\rho_1 + l'\rho_2}{1 + l'} \qquad \rho'' = \frac{\rho_1 + l''\rho_2}{1 + l''}$$

En éliminant ρ_1 et ρ_2 entre ces deux relations et la troisième :

$$\rho = \frac{\rho_1 + l\rho_2}{1 + l}$$

donnant le rayon vecteur d'un ellipsoïde correspondant au rapport l, on obtient

$$\rho = \frac{\dfrac{1 + l'}{l - l'}\,\rho' + \dfrac{1 + l''}{l'' - l}\,\rho''}{\dfrac{1 + l'}{l - l'} + \dfrac{1 + l''}{l'' - l}}$$

relation nous montrant que l'ellipsoïde du mélange défini par la proportion l a pour équation :

$$\frac{1+l'}{l-l'}\,\varphi' + \frac{1+l''}{l''-l}\,\varphi'' = 0$$

si $\varphi' = 0$ et $\varphi'' = 0$ sont les équations, toujours sur la même forme, des ellipsoïdes pris pour point de départ.

Ces considérations étant terminées, si on pose :

$$\lambda = l\,\frac{n^2{}_{m_1}}{n_{m_2}{}^2}$$

l'équation $m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2 = 0$, peut s'écrire :

$$x^2 + y^2 + z^2 - \frac{k_1}{1+\lambda}\,(x\,\mathrm{Cos}\alpha_1 + y\mathrm{Cos}\beta_1 + 2\mathrm{Cos}\gamma_1)$$

$$(x\mathrm{Cos}\alpha_1' + y\mathrm{Cos}\beta'_1 + z\mathrm{Cos}\gamma_1')$$

$$-\frac{k_2\lambda}{1+\lambda}\,(x\,\mathrm{Cos}\alpha_2 + y\mathrm{Cos}\beta_2 + z\mathrm{Cos}\gamma_1)$$

$$(x\mathrm{Cos}\alpha'_2 + y\mathrm{Cos}\beta'_2 + z\mathrm{Cos}\gamma'_2) - \frac{n_m{}^2{}_1 + \lambda n_m{}^2{}_2}{1+\lambda} = 0.$$

D'autre part, l'équation de l'ellipsoïde du mélange peut se mettre sous la forme :

$$x^2 + y^2 + z^2 - k\,(x\mathrm{Cos}\alpha + y\mathrm{Cos}\beta + z\mathrm{Cos}\gamma)$$

$$(x\mathrm{Cos}\alpha' + y\mathrm{Cos}\beta' + z\,\mathrm{Cos}\gamma') - n_m{}^2 = 0$$

et par conséquent après avoir multiplié cette dernière par un coefficient arbitraire q, si on identifie les deux équations, on obtient les relations suivantes permettant de calculer α, β, γ, α', β' γ' et n_m en fonction de λ et des quantités correspondantes des ellipsoïdes composants :

$$q.n_m{}^2 = \frac{n^2_{m1} + \lambda n^2{}_{m2}}{1+\lambda} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{q.k.\mathrm{Cos}\alpha\ \mathrm{Cos}\alpha' - q + 1}{k_1\mathrm{Cos}\alpha_1\mathrm{Cos}\alpha_1' + \lambda k_2\mathrm{Cos}\alpha_2\mathrm{Cos}\alpha'_2} = A_1\\
&\frac{qk\mathrm{Cos}\beta\mathrm{Cos}\beta' - q + 1}{k_1\mathrm{Cos}\beta_1\mathrm{Cos}\beta'_1 + \lambda k_2\mathrm{Cos}\beta_2.\mathrm{Cos}\beta'_2} = A_2\\
&\frac{qk\mathrm{Cos}\gamma\mathrm{Cos}\gamma' - q + 1}{k_1\mathrm{Cos}\gamma_1.\mathrm{Cos}\gamma'_1 + \lambda k_2\mathrm{Cos}\gamma_2\mathrm{Cos}\gamma'_2} = A_3
\end{aligned}\right\}\ (2)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{qk(\mathrm{Cos}\beta\mathrm{Cos}\gamma' + \mathrm{Cos}\beta'\mathrm{Cos}\gamma)}{k_1(\mathrm{Cs}\beta_1\mathrm{Cs}\gamma'_1 + \mathrm{Cs}\beta'_1\mathrm{Cs}\gamma_1) + \lambda k_2(\mathrm{Cs}\beta_2\mathrm{Cs}\gamma'_2 + \mathrm{Cs}'\beta'_2\mathrm{Cs}\gamma_2)} = B_1\\
&\frac{qk\,(\mathrm{Cos}\,\gamma\,\mathrm{Cos}\alpha' + \mathrm{Cos}\,\gamma'\,\mathrm{Cos}\,\alpha)}{k_1(\mathrm{Cs}\gamma_1\mathrm{Cs}\alpha'_1 + \mathrm{Cs}\gamma'_1\mathrm{Cs}\alpha_1) + \lambda k_2(\mathrm{Cs}\gamma_2\mathrm{Cs}\alpha'_2 + \mathrm{Cs}\gamma'_2\mathrm{Cs}\alpha_2)} = B_2\\
&\frac{qk\,(\mathrm{Cos}\,\alpha\,\mathrm{Cos}\,\beta' + \mathrm{Cos}\,\alpha'\,\mathrm{Cos}\,\beta)}{k_1(\mathrm{Cs}\alpha_1\mathrm{Cs}\beta'_1 + \mathrm{Cs}\alpha'_1\mathrm{Cs}\beta_1) + \lambda k_2(\mathrm{Cs}\alpha_2\mathrm{Cs}\beta'_2 + \mathrm{Cs}\alpha'_2\mathrm{Cs}\beta_2)} = B_3
\end{aligned}\right\}\ (3)$$

Il est avant tout nécessaire de calculer le coefficient q. Pour y parvenir d'une façon assez rapide, désignons par (λ, μ, ν), (λ', μ', ν') les angles que font les projections des axes optiques (α, β, γ), $(\alpha', \beta', \gamma')$ sur chacun des plans de coordonnées, avec les axes de coordonnées; ces angles, étant comptés dans le même sens, on a les deux relations connues :

$$\mathrm{tang}\,\lambda\ \ \mathrm{tang}\,\mu\ \ \mathrm{tang}\,\nu = 1$$
$$\mathrm{tang}\,\lambda'\ \ \mathrm{tang}\,\mu'\ \ \mathrm{tang}\,\gamma' = 1.$$

D'autre part les relations (2) nous donnent :

$$\mathrm{tg}\,\lambda\ \mathrm{tg}\,\lambda' = \frac{\mathrm{Cos}\ \beta}{\mathrm{Cos}\ \alpha}.\ \frac{\mathrm{Cos}\,\beta'}{\mathrm{Cos}\,\alpha'} = \frac{A_2 + q - 1}{A_1 + q - 1}$$

$$\operatorname{tg}\mu \operatorname{tg}\mu' = \qquad = \frac{A_3 + q - 1}{A_2 + q - 1}$$

$$\operatorname{tg}\nu \operatorname{tg}\nu' = \qquad = \frac{A_1 + q - 1}{A_3 + q - 1}$$

et les relations (3)

$$\operatorname{tg}\lambda + \operatorname{tg}\lambda' = \frac{\operatorname{Cos}\beta}{\operatorname{Cos}\alpha} + \frac{\operatorname{Cos}\beta'}{\operatorname{Cos}\alpha'} = \frac{B_3}{A_1 + q - 1}$$

$$\operatorname{tg}\mu + \operatorname{tg}\mu' = \qquad = \frac{B_1}{A_2 + q - 1}$$

$$\operatorname{tg}\nu + \operatorname{tg}\nu' = \qquad = \frac{B_2}{A_3 + q - 1}$$

En multipliant membre à membre les trois dernières égalités, il vient après les simplifications qu'entraînent les autres relations :

$$\frac{B_1^2}{(A_2 + q - 1)(A_3 + q - 1)} + \frac{B_2^2}{(A_1 + q - 1)(A_3 + q - 1)}$$
$$+ \frac{B_3^2}{(A_1 + q - 1)(A_2 + q - 1)} - 4 =$$
$$\frac{B_1 B_2 B_3}{(A_1 + q - 1)(A_2 + q - 1)(A_3 + q - 1)},$$

équation du troisième degré qui nous montre que le coefficient q est une racine de l'équation dite en S de l'ellipsoïde composé. Les trois racines correspondent donc à un même ellipsoïde, qui peut se mettre sous trois formes suivant que l'on considère l'un des trois systèmes d'axes optiques.

Si dans l'équation précédente on chasse les dénominateurs, elle se met sous la forme :

$$4(q-1)^3 + 4(q-1)^2 A - (q-1) B + F = 0$$

en posant :

$$A = A_1 + A_2 + A_3$$
$$B = B_1^2 - 4A_2A_3 + B_2^2 - 4A_1A_3 + B_3^2 - 4A_1A_2$$
$$F = A_1A_2A_3 - B_1^2A_1 - B_2^2A_2 - B_3^2A_3 + B_1B_2B_3.$$

Je vais mettre ces trois coefficients sous une forme concrète, mais je dois pour cela définir quelques quantités.

Décrivons une sphère de rayon arbitraire ayant pour centre le centre commun des deux ellipsoïdes composants et soient fig. 1. $A_1A'_1$, $A_2A'_2$ les points d'intersection des

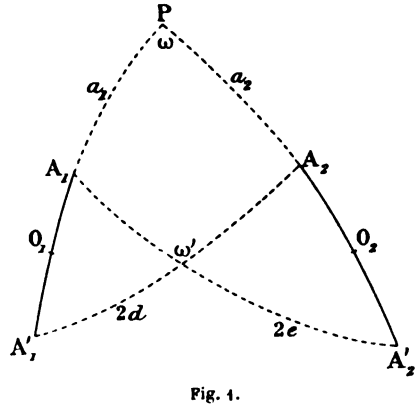


Fig. 1.

axes optiques, P, le point d'intersection des arcs de grand cercle $A_1A'_1$ et $A_2A'_2$; O_1 le point d'intersection du petit axe d'élasticité du premier ellipsoïde ; O_2 le point d'intersection du petit axe du second.

ω l'angle des deux plans des axes optiques ;

a_1 l'arc de grand cercle PO_1 ;

a_2 l'arc de grand cercle PO_2 ;

$2e$ l'arc de grand cercle $A_1A'_2$;

$2d$ l'arc de grand cercle $A_2A'_1$;

ω' l'angle des deux arcs $A_1A'_2$, $A_2A'_1$ opposé à l'angle ω.

Entre ces quantités on a évidemment les relations :

$$\text{Cos } 2e = \text{Cos } (a_2 + V_2) \text{ Cos } (a_1 - V_1) + \text{Sin } (a_2 + V_2) \text{ Sin } (a_1 - V_1) \text{ Cos } \omega.$$

$$\text{Cos } 2d = \text{Cos } (a_2 - V_2) \text{ Cos } (a_1 + V_1) + \text{Sin } (a_2 - V_2) \text{ Sin } (a_1 + V_1) \text{ Cos } \omega.$$

$$\text{Cos } 2e \text{ Cos } 2d - \text{Sin } 2e \text{ Sin } 2d \text{ Cos } \omega' = \text{Cos } 2V_1 \text{ Cos } 2V_2 - \text{Sin } 2V_1 \text{ Sin } 2V_2 \text{ Cos } \omega.$$

Si, en outre, nous posons :

$$\text{Cos } \varphi = \text{Cos } 2e \text{ Cos } 2d + \text{Sin } 2e \text{ Sin } 2d \text{ Cos } \omega'$$

on voit facilement que l'on a :

$$A = \frac{k_1 \text{ Cos } 2V_1 + \lambda\, k_2 \text{ Cos } 2V_2}{1 + \lambda}$$

$$B = \frac{\lambda^2 k_2^2 \text{ Sin}^2 2V_2 + 2\lambda k_1 k_2 (\text{Cos}\,\varphi - \text{Cos}\,2V_1 \text{ Ca}\,2V_2) + k_1^2 \text{ Sin}^2 2V_1}{(1 + \lambda)^2}$$

$$B + A^2 = \frac{\lambda^2 k_2^2 + 2\lambda k_1 k_2 \text{Cos}\varphi + k_1^2}{(1 + \lambda)^2}$$

$$F = -\frac{\lambda k_1 k_2 \text{ Sin}^2\omega}{(1 + \lambda)^3} \left[k_1 \text{ Sin}^2 2V_1 (\text{Cos}^2 V_2 - \text{Cos}^2 a_2) + \lambda k_2 \text{ Sin}^2 2V_2 (\text{Cos}^2 V_1 - \text{Cos}^2 a_1)\right]$$

Je vais maintenant calculer les différents éléments de l'ellipsoïde composé en fonctions de ces coefficients et de la quantité k.

En élevant au carré les relations (3) et en les additionnant membre à membre, il vient

$$q^2 k^2 = A^2 + B - 3(q-1)^2 - 2(q-1)A$$

et

$$qk = \sqrt{A^2 + B - 3(q-1)^2 - 2(q-1)A}.$$

Je ne dois prendre que le signe + devant le radical,

puisque q est une quantité essentiellement positive et que k est également positif par convention.

Si maintenant on additionne membre à membre les relations (2) on obtient l'égalité.

$$qk \operatorname{Cos} 2V = A + 3(q - 1)$$

$$\operatorname{Cos} 2V = \frac{A + 3(q - 1)}{\sqrt{A^2 + B - 3(q - 1)^2 - 2(q - 1)A}}.$$

Calculons maintenant les cosinus directeurs des axes d'élasticité ; ces axes sont respectivement perpendiculaires sur l'un des systèmes d'axes optiques; par conséquent leurs trois cosinus Cos x, Cos y, Cos z sont définis par les équations :

$$\operatorname{Cos} x \operatorname{Cos}\alpha + \operatorname{Cos} y \operatorname{Cos} \beta + \operatorname{Cos} z \operatorname{Cos}\gamma = 0$$

$$\operatorname{Cos} x \operatorname{Cos} \alpha' + \operatorname{Cos} y \operatorname{Cos} \beta' + \operatorname{Cos} z \operatorname{Cos} \gamma' = 0$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\operatorname{Cos} x}{\operatorname{Cos} \beta \operatorname{Cos}\gamma' - \operatorname{Cos} \gamma \operatorname{Cos}\beta'} = \frac{\operatorname{Cos} y}{\operatorname{Cos} \gamma \operatorname{Cos} \alpha' - \operatorname{Cos} \alpha \operatorname{Cos} \gamma'} =$$

$$\frac{\operatorname{Cos} z}{\operatorname{Cos} \alpha \operatorname{Cos} \beta' - \operatorname{Cos} \alpha' \operatorname{Cos} \beta} = \pm \frac{1}{\operatorname{Sin} 2V}.$$

Cos x par exemple peut se mettre sous la forme :

$$\operatorname{Cos} x = \pm \frac{\operatorname{Cos} \beta \operatorname{Cos} \beta' \left(\frac{\operatorname{Cos} \gamma'}{\operatorname{Cos} \beta'} - \frac{\operatorname{Cos} \gamma}{\operatorname{Cos} \beta}\right)}{\operatorname{Sin} 2V}$$

Or, nous avons vu que l'on avait :

$$\frac{\operatorname{Cos} \gamma'}{\operatorname{Cos} \beta'} + \frac{\operatorname{Cos} \gamma}{\operatorname{Cos} \beta} = \frac{B_1}{A_2 + q - 1}$$

$$\frac{\operatorname{Cos}\gamma}{\operatorname{Cos}\beta}\cdot\frac{\operatorname{Cos}\gamma'}{\operatorname{Cos}\beta'}=\frac{A_3+q-1}{A_2+q-1}$$

et par suite :

$$\frac{\operatorname{Cos}\gamma'}{\operatorname{Cos}\beta'}-\frac{\operatorname{Cos}\gamma}{\operatorname{Cos}\beta}=\frac{\pm\sqrt{B_1^2-4(A_2+q-1)(A_3+q-1)}}{A_2+q-1}.$$

Il en résulte que :

$$\operatorname{Cos}x=\pm\frac{\operatorname{Cos}\beta\operatorname{Cos}\beta'\sqrt{B_1^2-4(A_2+q-1)(A_3+q-1)}}{\operatorname{Sin}2V(A_2+q-1)}$$

et comme

$$\operatorname{Cos}\beta\operatorname{Cos}\beta'=\frac{A_2+q-1}{qk},$$

$$\operatorname{Cos}^2x=\frac{B_1^2-4(A_2+q-1)(A_3+q-1)}{q^2k^2\operatorname{Sin}^2 2V}$$

$$=\frac{B_1^2-4(A_2+q-1)(A_3+q-1)}{B-8(q-1)A-12(q-1)^2}.$$

$$\operatorname{Cos}^2y=\frac{B_2^2-4(A_1+q-1)(A_3+q-1)}{B-8(q-1)A-12(q-1)^2},$$

$$\operatorname{Cos}^2z=\frac{B_3^2-4(A_2+q-1)(A_1+q-1)}{B-8(q-1)A-12(q-1)^2}.$$

En donnant à $q-1$ les trois valeurs fournies par l'équation en $q-1$, on obtiendra les cosinus directeurs des trois axes d'élasticité.

Une autre quantité qu'il importe souvent de considérer dans les mélanges isomorphes, c'est l'angle que fait la direction d'extinction avec une droite fixe dans un plan fixe.

Comme j'ai pris des axes de coordonnées quelconques dans le calcul précédent, je puis supposer que le plan fixe est le plan des xy et que la droite fixe est l'axe des x.

Or, on sait que la direction d'extinction est bissectrice de l'angle formé par les projections des deux axes optiques

sur le plan. Si donc λ et λ' sont les angles de ces projections avec l'axe des x, l'angle x de la direction d'extinction est donné par l'égalité :

$$2x = \lambda + \lambda',$$

$$tg\, 2x = \frac{tg\, \lambda + tg\, \lambda'}{1 - tg\, \lambda\, tg\, \lambda'},$$

et d'après les calculs précédents :

$$tg\, 2x = \frac{\dfrac{B_3}{A_1 + q - 1}}{1 - \dfrac{A_2 + q - 1}{A_1 + q - 1}} = \frac{B_3}{A_1 - A_2},$$

formule qui ne nécessite pas la résolution de l'équation en q.

Cette relation :

$$tg\, 2x = \frac{B_3}{A_1 - A_2}$$

$$= \frac{k_1(\mathrm{Cos}\,\alpha_1 \mathrm{Cos}\,\beta'_1 + \mathrm{Cos}\,\alpha'_1 \mathrm{Cos}\,\beta_1) + k_2\lambda(\mathrm{Cos}\,\alpha_2 \mathrm{Cos}\,\beta'_2 + \mathrm{Cos}\,\alpha'_2 \mathrm{Cos}\,\beta_2)}{k_1(\mathrm{Cos}\,\alpha_1 \mathrm{Cos}\,\alpha'_1 - \mathrm{Cos}\,\beta_1 \mathrm{Cos}\,\beta'_1) + k\lambda_2(\mathrm{Cos}\,\alpha_2 \mathrm{Cos}\,\alpha'_2 - \mathrm{Cos}\,\beta_2 \mathrm{Cos}\,\beta'_2)}$$

se prête à quelques remarques.

Elle nous montre d'abord que l'angle d'extinction dans une face varie toujours dans le même sens, sans passer ni par des maxima, ni par des minima.

D'autre part, si on prend pour axe des z, l'axe optique ayant pour cosinus directeurs $\mathrm{Cos}\,\alpha_1$, $\mathrm{Cos}\,\beta_1$, $\mathrm{Cos}\,\gamma_1$, de façon à avoir les angles d'extinction dans une section cyclique, comme $\mathrm{Cos}\,\alpha_1 = \mathrm{Cos}\,\beta_1 = 0$, il vient :

$$tg\, 2x = \frac{\mathrm{Cos}\,\alpha_2\, \mathrm{Cos}\,\beta'_2 + \mathrm{Cos}\,\alpha'_2\, \mathrm{Cos}\,\beta_2}{\mathrm{Cos}\,\alpha_2\, \mathrm{Cos}\,\alpha'_2 - \mathrm{Cos}\,\beta_2\, \mathrm{Cos}\,\beta'_2},$$

qui est indépendant de λ; par conséquent, dans une section

cyclique, comme l'a déjà fait remarquer M. Michel Lévy, tous les mélanges isomorphes s'éteignent dans la même direction.

La démonstration géométrique est d'ailleurs beaucoup plus simple. Le plan cyclique coupe la courbe d'intersection des deux ellipsoïdes composants en quatre points situés sur un cercle et appartenant à toutes les ellipses d'intersection des ellipsoïdes composés ; par conséquent, en vertu du théorème de Joachimsthal, toutes ces ellipses ont leurs axes parallèles.

DISCUSSION DE LA FORMULE DONNANT L'ANGLE DES AXES OPTIQUES

Comme on l'a vu plus haut, l'angle des axes optiques est donné par l'expression :

$$\operatorname{Cos} 2V = \frac{A + 3(q - 1)}{\sqrt{A^2 + B - 2A(q - 1) - 3(q - 1)^2}}.$$

Mais l'équation en $q - 1$ ayant ses trois racines réelles peut être résolue par comparaison avec une équation trigonométrique auxiliaire : autrement dit, si l'on pose :

$$r = \frac{\sqrt{4A^2 + 3B}}{3},$$

$$\operatorname{Cos} a = -\frac{8A^3 + 9BA + 27F}{\sqrt{(4A^2 + 3B)^3}},$$

on a :

$$q - 1 = r \operatorname{Cos} \frac{a + 2p\pi}{3} - \frac{A}{3},$$

expression dans laquelle p doit prendre successivement les valeurs 0, 1 et 2.

Si on remplace $q - 1$ par cette valeur dans l'expression de Cos 2V, il vient :

$$\text{Cos } 2V = \sqrt{3}\, cotg \frac{a + 2p\pi}{3}.$$

Pour chaque valeur de p on obtient une valeur réelle de Cos 2V, mais il faut en outre que cette valeur soit plus petite que 1, pour que l'angle 2V soit réel. Si on prend pour a la valeur comprise entre 0 et π, il est facile de voir que 2V est réel pour la valeur $p = 2$, autrement dit :

$$\text{Cos } 2V = \sqrt{3}\, cotg \frac{a + 4\pi}{3}.$$

D'après cette relation, on voit de suite que 2V passe par la valeur $\frac{\pi}{2}$ en même temps que a; par conséquent les valeurs de λ, correspondant à des mélanges dont les axes optiques sont rectangulaires, sont données par l'équation:

$$8A^3 + 9BA + 27F = 0$$

qui est du troisième degré. Il ne faut pas oublier que les racines de cette équation ne sont acceptables que si elles sont non seulement réelles, mais encore *positives*. Pour qu'il y ait trois mélanges dont les axes optiques soient à angle droit, il faut donc que cette équation ait trois racines réelles et qu'en outre, d'après le théorème de Descartes, elle présente trois variations.

D'autre part, la différentielle de 2V s'annule en même temps que celle de a ; pour calculer da, je ferai remarquer que dans l'expression de Cos a le dénominateur $1 + \lambda$, commun aux quantités A, B, F, disparaît et que par conséquent, on n'a pas à en tenir compte dans la différentiation. Par suite, les valeurs de λ qui annulent la différentielle de 2V sont données par l'équation :

$$2(B^2 - 12AF)dA - (AB + 9F)dB + 2(4A^2 + 3B)dF = 0$$

qui est également du troisième degré.

A toute racine réelle et *positive* de cette équation correspondra donc un maximum ou un minimum.

Pour représenter les variations de 2V, nous porterons sur un axe horizontal, de longueur $m_1 + m_2$, à partir de l'extrémité gauche les m_2, qui croîtront de gauche à droite, et à partir de l'extrémité droite les m_1, qui croîtront de droite à gauche, et sur un axe vertical les valeurs de 2V correspondantes.

Si les trois racines de l'équation précédente sont réelles et positives, les variations de 2V seront représentées par une courbe analogue à l'une ou à l'autre des deux courbes ci-jointes (fig. 2).

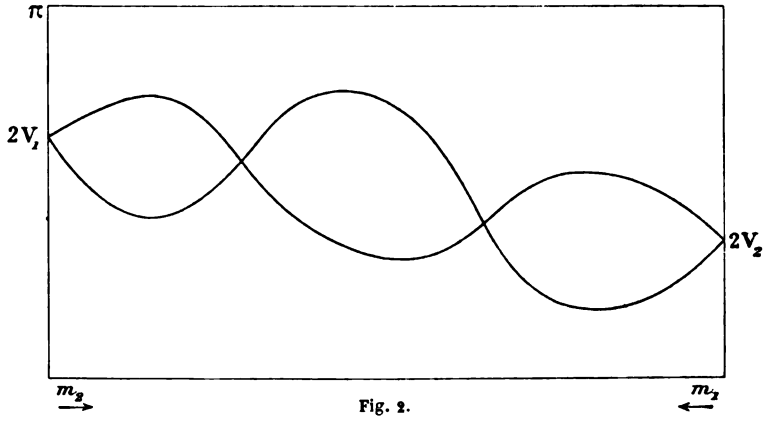


Fig. 2.

Si certaines racines sont imaginaires ou négatives, les variations seront représentées par une courbe ayant la forme d'un fragment de l'une de ces courbes.

Ces courbes ne rencontrent ni l'axe des m, ni la droite $2\,V = \pi$, car il ne faut pas oublier que dans le cas général, par la courbe d'intersection de deux surfaces du second degré, il ne passe pas de surface de révolution.

Pour qu'il existe *une* de ces surfaces, il faut qu'une certaine condition soit remplie. Il est facile d'exprimer algébriquement cette condition en fonction des quantités qui m'ont servi à définir la grandeur des ellipsoïdes et leur position relative, mais il ne m'a pas été possible d'en trouver une interprétation physique et par suite il est inutile de discuter ce cas, qui n'a qu'une importance géométrique.

En second lieu, quand les deux ellipsoïdes composants ont un axe d'élasticité commun, il existe *deux* surfaces de révolution dont les axes sont perpendiculaires à l'axe commun.

Enfin, quand les deux ellipsoïdes composants ont leurs trois axes d'élasticité parallèles, il existe *trois* surfaces de révolution dont les axes sont respectivement parallèles à chacune des trois directions communes d'élasticité.

Dans l'un des deux paragraphes suivants on trouvera la discussion des formules, quand l'une ou l'autre de ces deux dernières conditions se trouve remplie.

CALCUL DES ÉLÉMENTS DANS LE CAS GÉNÉRAL

Il ne m'a pas été possible de pousser plus loin la discussion des formules établies dans le cas général. On devra donc se contenter alors de calculer les éléments optiques de chaque mélange en suivant la marche ci-indiquée.

La formule :

$$\lambda = \frac{n^2_{m_1}}{n^2_{m_2}} \cdot \frac{m_2}{m_1}$$

donne la valeur de λ pour chaque mélange et permet, par

suite, de calculer les quantités auxiliaires a et r au moyen des égalités :

$$\text{Cos } a = -\frac{8A^3 + 9BA + 27F}{\sqrt{(4A^2 + 3B)^3}}$$

$$r = \frac{\sqrt{4A^2 + 3B}}{3}.$$

En prenant pour a la valeur comprise entre 0 et π, on aura :

$$\text{Cos } 2V = \sqrt{3}\ \text{Cotg}\ \frac{a + 4\pi}{3}.$$

$$n_g^2 = \frac{n_{m_1}^2 + \lambda\, n_{m_2}^2}{(1 + \lambda)\left[1 - \frac{A}{3} + r\ \text{Cos}\ \frac{a + 2\pi}{3}\right]}$$

$$n_m^2 = \frac{n_{m_1}^2 + \lambda\, n_{m_2}^2}{(1 + \lambda)\left[1 - \frac{A}{3} + r\ \text{Cos}\ \frac{a + 4\pi}{3}\right]}$$

$$n_p^2 = \frac{n_{m_1}^2 + \lambda\, n_{m_2}^2}{(1 + \lambda)\left[1 - \frac{A}{3} + r\ \text{Cos}\ \frac{a}{3}\right]}$$

Quant aux directions des trois axes d'élasticité, leurs cosinus seront données par les formules :

$$\text{Cos}^2 x = \frac{B_1^2 - 4(A_2 + q - 1)(A_3 - q - 1)}{B - 8(q - 1)A - 12(q - 1)^2},$$

$$\text{Cos}^2 y = \frac{B_2^2 - 4(A_1 + q - 1)(A_3 + q - 1)}{B - 8(q - 1)A - 12(q - 1)^2},$$

$$\text{Cos}^2 z = \frac{B_3^2 - 4(A_2 + q - 1)(A_1 + q - 1)}{B - 8(q - 1)A - 12(q - 1)^2},$$

dans lesquelles on donnera à $q - 1$ successivement les trois valeurs :

$$r \operatorname{Cos} \frac{a + 2\pi}{3} - \frac{A}{3}.$$

$$r \operatorname{Cos} \frac{a + 4\pi}{3} - \frac{A}{3}.$$

$$r \operatorname{Cos} \frac{a}{3} - \frac{A}{3}.$$

Je vais maintenant discuter quelques cas particuliers en me restreignant à ceux que l'on a le plus de chance de rencontrer dans la pratique.

CAS OU LES DEUX CRISTAUX COMPOSANTS ONT UN AXE D'ÉLASTICITÉ COMMUN

J'aurais ici un grand nombre de cas particuliers à examiner, mais je me bornerai à discuter ceux qui sont vraiment distincts, et auxquels il serait facile de ramener les autres.

1° *Les deux cristaux ont leurs axes d'élasticité moyenne confondus.*

Autrement dit, les plans des axes optiques coïncident et l'angle ω est nul ; il est alors possible de résoudre l'équation en q, qui a pour racines :

$$q - 1 = 0$$

$$q - 1 = \frac{-A \pm \sqrt{A^2 + B}}{2}.$$

Il est d'autre part facile de voir que l'angle φ est égal au double de l'angle des axes de petite élasticité.

L'angle des axes optiques est donné par l'une des égalités :

$$\text{Cos } 2V = \frac{A}{\sqrt{A^2 + B}}.$$

$$\text{Cos } 2V = \frac{-A \pm 3\sqrt{A^2 + B}}{A \pm \sqrt{A^2 + B}}.$$

Pour que la première valeur soit réelle, il faut que :

$$B > 0.$$

$$\lambda^2 k_2^2 \text{Sin}^2 2V^2 + 2\lambda k_1 k_2 (\text{Cos}\varphi - \text{Cos } 2V_1 \text{ Cos } 2V_2) + k_1^2 \text{Sin}^2 2V_1 > 0.$$

Or, les deux valeurs de λ, λ_1 et λ_2 qui annulent le premier membre sont données par l'égalité :

$$\frac{k_2}{k_1}\lambda = \frac{\text{Cos}2V_1\text{Cos}2V_2 - \text{Cos}\varphi \pm \sqrt{[\text{Cos}\varphi - \text{Cos}2(V_1+V_2)][\text{Cos}\varphi - \text{Cos}2(V_1-V_2)]}}{\text{Sin}^2\ 2V_2}$$

Si donc Cos φ est compris entre Cos $2(V_1 + V_2)$ et Cos $2(V_1 - V_2)$, ces valeurs sont imaginaires et l'inégalité est satisfaite pour toute valeur de λ ; si, au contraire, Cos φ n'est pas compris entre ces valeurs, l'inégalité ne sera satisfaite que pour λ compris entre $-\infty$ et λ_1 d'une part, et λ_2 et $+\infty$ de l'autre.

Pour avoir les maxima et minima de 2V, il suffit de résoudre l'équation :

$$\text{Cos } 2V = \frac{A}{\sqrt{A^2 + B}},$$

par rapport à λ ;

$$\frac{\lambda k_2}{k_1} = \frac{\text{Cos}2V_1\text{Cos}2V_2 - \text{Cos}^2\varphi\,\text{Cos}^2 2V}{\text{Cos}^2 2V - \text{Cos}^2 2V_2}$$

$$\pm \frac{\sqrt{\text{Cos}^2 2V_1 + \text{Cos}^2 2V_2 - 2\text{Cos}\varphi\,\text{Cos}2V_1\text{Cos}2V_2 - \text{Cos}^2 2V\,\text{Sin}^2\varphi}}{\text{Cos}^2 2V - \text{Cos}^2 2V_2}$$

Pour que λ soit réel, il faut que $\mathrm{Cos}^2 2V$ satisfasse à la condition :

$$\mathrm{Cos}^2 2V < \frac{\mathrm{Cos}^2 2V_1 + \mathrm{Cos}^2 2V_2 - 2\mathrm{Cos}\varphi\, \mathrm{Cos}\, 2V_1\, \mathrm{Cos}\, 2V_2}{\mathrm{Sin}^2\varphi},$$

condition toujours satisfaite, si :

$$\frac{\mathrm{Cos}^2 2V_1 + \mathrm{Cos}^2 2V_2 - 2\mathrm{Cos}\varphi\, \mathrm{Cos}\, 2V_1\, \mathrm{Cos}\, 2V_2}{\mathrm{Sin}^2\varphi} > 1\,;$$

c'est-à-dire si :

$$[\mathrm{Cos}\varphi - \mathrm{Cos}\, 2(V_1 + V_2)]\,[\mathrm{Cos}\varphi - \mathrm{Cos}\, 2(V_1 - V_2)] > 0.$$

Il n'y a donc alors ni maximum ni minimum ; si, au contraire, cette inégalité n'est pas satisfaite, 2V devra être compris entre les valeurs $2V'$ et $\pi - 2V'$ définies par l'égalité :

$$\mathrm{Cos}^2 2V' = \frac{\mathrm{Cos}^2 2V_1 + \mathrm{Cos}^2 2V_2 - 2\mathrm{Cos}\varphi\, \mathrm{Cos}\, 2V_1\, \mathrm{Cos}\, 2V_2}{\mathrm{Sin}^2\varphi},$$

correspondant à la valeur :

$$\frac{\lambda_3 k_2}{k_1} = \frac{\mathrm{Cos}\varphi\, \mathrm{Cos}\, 2V_1 - \mathrm{Cos}\, 2V_2}{\mathrm{Cos}\varphi\, \mathrm{Cos}\, 2V_2 - \mathrm{Cos}\, 2V_1}.$$

Ceci étant établi, pour mettre en évidence les variations de l'angle des axes optiques, j'adopterai le mode représentation indiqué précédemment.

Supposons d'abord que l'on ait :

$$[\mathrm{Cos}\varphi - \mathrm{Cos}\, 2(V_1 + V_2)]\,[\mathrm{Cos}\varphi - \mathrm{Cos}\, 2(V_1 - V_2)] < 0,$$

c'est-à-dire qu'à toute valeur de λ corresponde une valeur réelle de $\mathrm{Cos}\, 2V$.

Si $\mathrm{Cos}\, 2V_1$ et $\mathrm{Cos}\, 2V_2$ sont de même signe, c'est-à-dire si les deux cristaux composants sont tous deux positifs, ou

tous deux négatifs, les variations de 2V seront représentées par l'une des quatre courbes ci-jointes (fig. 3).

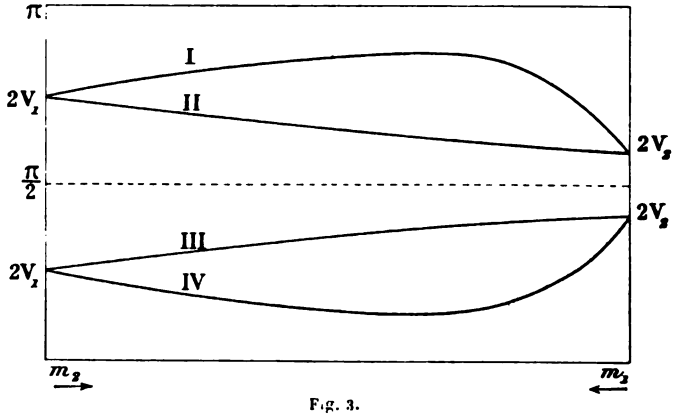


Fig. 3.

Les courbes I et II se rapportent aux cas où les cristaux sont négatifs; la courbe I quand λ_3 est positif, c'est-à-dire quand 2V passe par un maximum; la courbe II quand λ_3 est négatif, c'est-à-dire quand 2V décroît régulièrement de $2V_1$ à $2V_2$.

Si les deux composants sont positifs, on obtient les courbes III et IV et dans ce dernier cas, il y a un minimum.

Si les deux corps cristallisés étaient de signes contraires, on aurait des courbes semblables, mais ces courbes rencontreraient la droite $2V = \frac{\pi}{2}$, autrement dit, il y aurait un mélange dont les axes optiques seraient à angle droit.

Aucun mélange n'est uniaxe.

Supposons maintenant que $\cos\varphi$ ne soit pas compris

entre $\cos 2(V_1 - V_2)$ et $\cos 2(V_1 + V_2)$, il n'y a plus de maximum ni minimum et, d'autre part, $\cos 2V$ est imaginaire pour toute valeur de λ comprise entre les valeurs λ_1 et λ_2, et pour ces valeurs, λ_1 et λ_2, $2V$ est nul ou égal à π.

Si on a :

$$\cos\varphi < \cos 2(V_1 - V_2)$$
$$\cos\varphi < \cos 2(V_1 + V_2)$$

il en résulte que :

$$\cos\varphi < \cos 2V_1 \cos 2V_2$$

et que, par suite, λ_1 et λ_2 sont toutes deux positives, puisque leur produit est :

$$\frac{k_1 \sin^2 2V_1}{k_2 \sin^2 2V_2}$$

et leur somme :

$$\frac{\cos 2V_1 \cos 2V_2 - \cos\varphi}{k_2 \sin^2 2V_2}.$$

On aura alors la courbe en traits pleins de la figure 4 si les composants sont tous deux négatifs ou tous deux positifs.

Si, au contraire :

$$\cos\varphi > \cos 2(V_1 - V_2)$$
$$\cos\varphi > \cos 2(V_1 + V_2)$$

λ_1 et λ_2 seront négatives, et les valeurs de $2V$ seront représentées par les courbes II et III de la figure 3.

Considérons maintenant la solution :

$$\cos 2V = \frac{3\sqrt{A^2 + B} - A}{A + \sqrt{A^2 + B}},$$

qui sera réelle quand :

$$(\sqrt{A^2+B} - A)^2 - (A + \sqrt{A^2+B}) =$$
$$2\sqrt{A^2+B}\,(\sqrt{A^2+B} - A) < 0,$$

ce qui revient au même, quand :

$$\sqrt{A^2+B} < A,$$

ce qui entraîne forcément :

$$A > 0 \text{ et } B < 0.$$

Cette dernière condition ne sera satisfaite que si :

$$[\text{Cos}\varphi - \text{Cos}\,2(V_1 + V_2)]\,[\text{Cos}\varphi - \text{Cos}\,2(V_1 - V_2)] > 0$$

et si λ est comprise entre λ_1 et λ_2.

La première exige que $\text{Cos}\,2V_1$ et $\text{Cos}\,2V_2$ soient positifs ou s'ils sont de signes contraires, si, par exemple, $2V_2 < \frac{\pi}{2} < 2V_1$, que λ soit plus grand que la valeur :

$$-\frac{k_1\,\text{Cos}\,2V_1}{k_2\,\text{Cos}\,2V_2},$$

qui annulle A.

Quand on aura $\text{Cos}2V_2 > \text{Cos}2V_1 > 0$, A sera toujours positif, et l'angle 2V s'annulera pour $\lambda = \lambda_1$ et $\lambda = \lambda_2$, de plus il passera par un maximum pour $\lambda = \lambda_3$.

On obtiendra donc une courbe en forme de demi oval réunissant les deux branches de la solution précédente, tracée en pointillé sur la figure 4.

Quand $2V_2 < \frac{\pi}{2} < 2V_1$, la valeur annulant A substituée dans le premier membre de l'équation $B = 0$, donne :

$$\text{Cos}^2 2V_1 + \text{Cos}^2 2V_2 - 2\text{Cos}\varphi\text{Cos}2V_1\text{Cos}2V_2$$

toujours positif, par conséquent cette valeur est à la fois

plus petite ou plus grande que λ_1 et λ_2; quand elle est plus petite on obtient la même courbe que si les deux cristaux sont positifs; si elle est plus grande il n'y a pas de solution réelle.

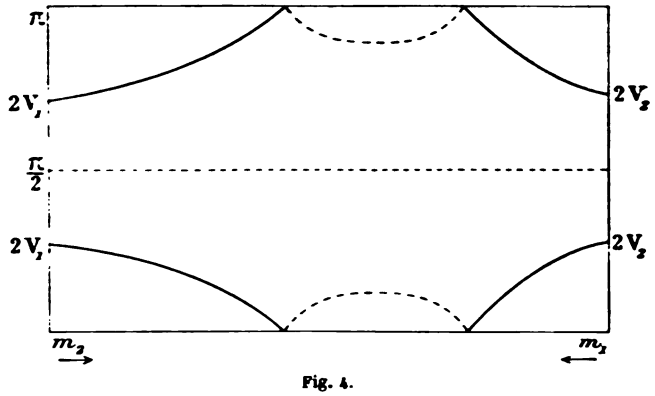


Fig. 4.

Passons maintenant à la troisième solution :

$$\mathrm{Cos}2V = \frac{-A - 3\sqrt{A^2 + B}}{A - \sqrt{A^2 + B}}$$

elle sera admissible si

$$(A+3\sqrt{A^2+B})^2-(A-\sqrt{A^2+B})^2=8\sqrt{A^2+B}(A+\sqrt{A^2+B}) < 0$$

ou

$$\sqrt{A^2 + B} < -A$$

ce qui entraîne

$$B < 0 \qquad A < 0.$$

Par conséquent, il faut que $\mathrm{Cos}2V_1 < \mathrm{Cos}2V_2 < 0$ ou bien, si $2V_2 < \frac{\pi}{2} < 2V_1$, que λ soit plus petit que la valeur

annulant A; autrement dit la solution sera réelle quand la précédente sera imaginaire et inversement; mais dans ce cas, l'angle 2V au lieu de s'annuler passera par la valeur π.

Toute cette discussion se trouve résumée dans la figure précédente.

Pour compléter cette étude, je déterminerai la position de l'axe moyen, c'est-à-dire celle du plan des axes optiques, en prenant pour axes des y l'axe commun des ellipsoïdes composants.

On a évidemment :

$$\mathrm{Cos}\beta_1 = \mathrm{Cos}\beta'_1 = \mathrm{Cos}\beta_2 = \mathrm{Cos}\beta'_2 = 0$$

et par suite

$$B_2 = B_1 = A_2 = 0$$

il en résulte que

$$\mathrm{Cos}^2 x = \frac{4(q-1)(A_3+q-1)}{B-8(q-1)A-12(q-1)^2}.$$

$$\mathrm{Cos}^2 y = \frac{B_2^2-4(A_1+q-1)(A_3+q-1)}{B-8(q-1)A-12(q-1)^2},$$

$$\mathrm{Cos}^2 z = \frac{-4(q-1)(A_3+q-1)}{B-8(q-1)A-12(q-1)^2}.$$

Si $\mathrm{Cos}\varphi$ est compris entre $\mathrm{Cos}2(V_1-V_2)$ et $\mathrm{Cos}2(V_1+V_2)$ il faudra toujours faire $q-1=0$ dans ces égalités, pour avoir les cosinus directeurs de l'axe moyen, on aura donc toujours $\mathrm{Cos}x = \mathrm{Cos}z = 0$.

Autrement dit, les axes optiques sont toujours dans le plan de symétrie commun des deux ellipsoïdes composants.

Mais si $\mathrm{Cos}\varphi$ n'est pas compris entre $\mathrm{Cos}2(V_1-V_2)$ et $\mathrm{Cos}2(V_1+V_2)$. il faudra encore faire $q-1=0$ pour les valeurs de λ comprise entre 0 et λ_1, et les axes optiques

restent toujours dans le même plan; mais pour les valeurs de λ comprises entre λ_1 et λ_2 il faudra faire :

$$q - 1 = \frac{-A \pm \sqrt{A^2 + B}}{2}$$

et on voit facilement que $\operatorname{Cos} y = 0$, autrement dit le plan des axes optiques devient perpendiculaire au plan primitif, avec lequel il coïncide de nouveau pour les valeurs comprises entre λ_2 et $+\infty$.

2° *Les axes de plus petite élasticité coïncident.*

Il est alors facile de voir que l'on a :

$$a_1 = a_2 = 0$$

$$\operatorname{Cos}\varphi = 1 - 2 \operatorname{Sin}^2 V_1 \operatorname{Sin}^2 V_2 \operatorname{Sin}^2 \omega$$

et que les racines de l'équation en q sont :

$$q - 1 = \frac{k_1 \operatorname{Cos}^2 V_1 + \lambda k_2 \operatorname{Cos}^2 V_2}{1 + \lambda}$$

$$q - 1$$

$$= \frac{k_1 \operatorname{Sin}^2 V_1 + \lambda k_2 \operatorname{Sin}^2 V_2 \pm \sqrt{\lambda^2 k_2^2 \operatorname{Sin}^4 V_2 + 2\lambda k_1 k_2 \operatorname{Sin}^2 V_1 \operatorname{Sin}^2 V_2 \operatorname{Cos} 2\omega + k_1^2 \operatorname{Sin}^4 V_1}}{2(1 + \lambda)}$$

$$= \frac{a \pm b}{2}.$$

Si on remplace $q - 1$ par la première valeur dans l'expression de $\operatorname{Cos} 2V$, on obtient une quantité plus grande que 1 pour toute valeur positive de λ et par conséquent on doit la rejeter.

Si on remplace $q - 1$ par les deux autres valeurs on obtient :

$$\mathrm{Cos}2V = \frac{2A + 3a \pm 3b}{2A + 3a \mp b}.$$

Pour que ces valeurs soient acceptables, il faut :

$$(3A + 3a \pm 3b)^2 - (2A + 3a \mp b)^2 < 0$$
$$\pm 8b(2A + 3a \pm b) < 0.$$

Avec le signe supérieur, cette condition devient :

$$b < -(2A + 3a)$$

qui est irréalisable, car $2A + 3a = k_1(1 + \mathrm{Cos}^2V_1) + \lambda k_2(1 + \mathrm{Cos}^2V_2)$ qui est positif pour toute valeur positive de λ.

Avec le signe inférieur il faut que

$$2A + 3a - b > 0,$$

$$\lambda^2 k_2^2 \mathrm{Cos}^2V_2 + \lambda k_1 k_2 [\mathrm{Cos}^2V_1 + \mathrm{Cos}^2V_2 + \mathrm{Sin}^2V_1 \mathrm{Sin}^2V_2 \mathrm{Sin}^2\omega] + k_1^2 \mathrm{Cos}^2V_1 > 0$$

condition toujours satisfaite.

D'autre part, on voit que $2V$ passe par un maximum ou un minimum pour la valeur

$$\frac{\lambda k_2}{k_1} = \frac{\mathrm{Cos}2\omega \mathrm{Sin}^2V_2(1 + \mathrm{Cos}^2V_1) - \mathrm{Sin}^2V_1(1 + \mathrm{Cos}^2V_2)}{\mathrm{Cos}2\omega \mathrm{Sin}^2V_1(1 + \mathrm{Cos}^2V_2) - \mathrm{Sin}^2V_2(1 + \mathrm{Cos}^2V_1)}$$

qui en supposant toujours $2V_1 > 2V_2$ n'est acceptable que

si $$\mathrm{Cos}2\omega < \frac{\mathrm{Sin}^2V_2(1 + \mathrm{Cos}^2V_1)}{\mathrm{Sin}^2V_1(1 + \mathrm{Cos}^2V_2)}.$$

En résumé, suivant les valeurs relatives des coefficients les variations de $2V$ sont représentées par l'une des courbes de la figure 3.

Quant au plan des axes optiques, il tourne simplement autour de l'axe de plus petite élasticité.

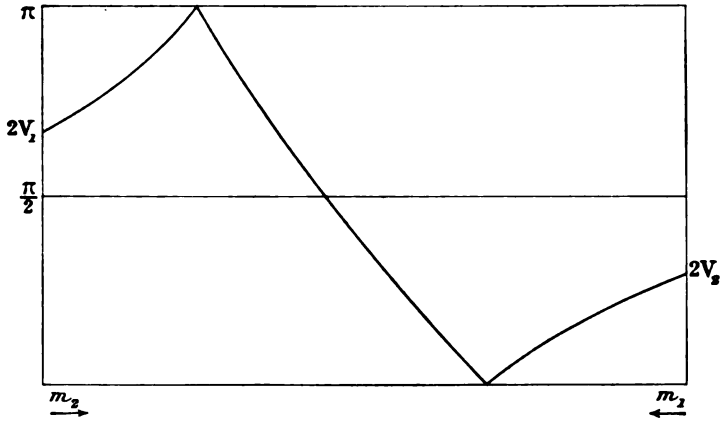


Fig. 5.

3° Les axes de plus grande élasticité coïncident.

Il est inutile d'étudier en détail ce cas caractérisé par les égalités $a_1 = a_2 = \frac{\pi}{2}$; il est de toute évidence que les variations des éléments de l'ellipsoïde composé sont de même nature que dans le cas précédent.

4° L'axe de plus grande élasticité de l'un des ellipsoïdes coïncide avec l'axe de plus petite élasticité de l'autre.

La coïncidence peut se produire de deux façons différentes, mais il suffit d'étudier l'un des cas, celui par exemple ou n_{g_1} coïncide avec n_{p_2}.

On a alors :

$$a_1 = 0$$

$$a_2 = \frac{\pi}{2}$$

$$\mathrm{Cos}\varphi = -\left[1 - 2\mathrm{Sin}^2 V_1 \mathrm{Cos}^2 V_2 \mathrm{Sin}^2 \omega\right]$$

et les racines de l'équation en q sont :

$$q - 1 = \frac{\lambda k_2 \,\mathrm{Sin}^2 V_2 - k_1 \,\mathrm{Cos}^2 V_1}{1 + \lambda}$$

$$q - 1$$

$$= \frac{k_1 \,\mathrm{Sin}^2 V_1 - \lambda k_2 \,\mathrm{Cos}^2 V_2 \pm \sqrt{\lambda^2 k_2^2 \,\mathrm{Cos}^4 V_2 - \lambda 2 k_1 k_2 \,\mathrm{Sin}^2 V_1 \,\mathrm{Cos}^2 V_2 \,\mathrm{Cos} 2\omega + k_1^2 \,\mathrm{Sin}^4 V_1}}{2(1 + \lambda)}$$

$$= \frac{a \pm b}{2}.$$

Pour que la valeur de Cos2V donnée par la première racine soit réelle, il faut que :

$$\lambda^2 k_2^2 \mathrm{Sin}^2 V_2 - \lambda k_1 k_2 [\mathrm{Cos}^2 V_1 + \mathrm{Sin}^2 V_2 + \mathrm{Sin}^2 V_1 \mathrm{Cos}^2 V_2 \mathrm{Sin}^2 \omega]$$
$$+ k_1^2 \,\mathrm{Cos} V^2{}_1 < 0$$

et comme les racines λ_1 et λ_2 du premier membre sont toujours réelles et positives, il faut que λ soit compris entre ces deux valeurs.

De plus, le numérateur de Cos2V étant

$$\lambda k_2 (1 + \mathrm{Sin}^2 V_2) - k_1 (1 + \mathrm{Cos}^2 V_1)$$

dont la racine est comprise entre λ_1 et λ_2, il en résulte que pour

$$\lambda = \lambda_1 \qquad 2V = \pi$$

$$\lambda = \frac{k_1}{k_2} \frac{1 + \mathrm{Cos}^2 V_1}{1 + \mathrm{Sin}^2 V_2} \qquad 2V = \frac{\pi}{2}$$

$$\lambda = \lambda_2 \qquad 2V = 0.$$

D'autre part, les deux autres racines de l'équation en q, donnent pour Cos2V les valeurs suivantes :

$$\mathrm{Cos}2\mathrm{V} = \frac{2\mathrm{A} + 3a \pm 3b}{2\mathrm{A} + 3a \pm b}.$$

Avec le signe supérieur, Cos2V sera réelle si :

$$(2\mathrm{A} + 3a + 3b)^2 - (2\,\mathrm{A} + 3a - b)^2 = 8b(2\mathrm{A} + 3a + b) < 0$$

c'est-à-dire si

$$b < -(2\mathrm{A} + 3a) < \lambda k_2(1 + \mathrm{Sin}^2\mathrm{V}_2) - k_1(1 + \mathrm{Cos}^2\mathrm{V}_1).$$

Condition satisfaite si $\lambda > \lambda_2$.

Avec le signe inférieur, Cos2V sera réel si $\lambda < \lambda_1$.

Les variations de 2V seront donc représentées par la figure 5 ci-jointe qui se modifiera légèrement suivant les variations de $2\mathrm{V}_1$ et de $2\mathrm{V}_2$. On voit donc que dans ce cas il y a un uniaxe négatif et un uniaxe positif.

En ce qui concerne la position du plan des axes optiques on se rend facilement compte que de 0 à λ_1 il tourne autour de l'axe d'élasticité commun, que de λ_1 à λ_2 il coïncide avec le plan perpendiculaire à cet axe et que de λ_2 à $+\infty$, il tourne à nouveau autour de l'axe.

5° Le grand axe d'élasticité de l'un des ellipsoïdes coïncide avec l'axe d'élasticité moyenne de l'autre.

Des deux cas qui peuvent se présenter, je considérerai celui caractérisé par les égalités :

$$\omega = \frac{\pi}{2},$$

$$a_1 = \frac{\pi}{2},$$

$$\mathrm{Cos}\varphi = 1 - 2\mathrm{Cos}^2\mathrm{V}_1\mathrm{Cos}^2\mathrm{V}_2 - 2\mathrm{Sin}^2\mathrm{V}_1\mathrm{Cos}^2 a_2.$$

Les racines de l'équation en q sont :

$$q - 1 = -\frac{k_1 \mathrm{Cos}^2 V_1}{1 + \lambda}$$

$$q - 1$$

$$= \frac{k_1 \mathrm{Sin}^2 V_1 - \lambda k_2 \mathrm{Cos} 2V_2 \pm \sqrt{\lambda^2 k_2^2 - 2\lambda k_1 k_2 \mathrm{Sin}^2 V_1 \mathrm{Cos} 2a_2 + k_1^2 \mathrm{Sin}^4 V_1}}{2(1 + \lambda)}$$

$$= \frac{a \pm b}{2}.$$

Pour que la valeur correspondant à la première racine soit réelle il faut que :

$$\lambda^2 k_2^2 \mathrm{Sin}^2 2V_2 + 2\lambda k_1 k_2 [\mathrm{Cos} 2V_2 (1 + \mathrm{Cos}^2 V_1) - \mathrm{Sin}^2 V_1 \mathrm{Cos} 2a_2]$$
$$- 4k_1^2 \mathrm{Cos}^2 V_1 > 0.$$

Les racines λ_1 et λ_2 étant toujours réelles et de signes contraires, il faut que $\lambda > \lambda_2$.

De plus, le numérateur de l'expression de Cos2V étant

$$\lambda k_2 \mathrm{Cos} 2V_2 - k_1 (1 + \mathrm{Cos}^2 V_1)$$

dont la racine est plus grande que λ_2, si $\mathrm{Cos} 2V_2 > 0$, il en résulte que pour

$$\lambda = \lambda_2 \qquad 2V = \pi$$

$$\lambda = \frac{k_1}{k_2} \; \frac{1 + \mathrm{Cos}^2 V_1}{\mathrm{Cos} 2V_2} \qquad 2V = \frac{\pi}{2}$$

$$\lambda = \infty \qquad 2V = 2V_2.$$

Quant aux deux autres valeurs de Cos2V, elles seront acceptables, l'une si l'on a :

$$b < \lambda k_2 \mathrm{Cos} 2V_2 - k_1 (1 + \mathrm{Cos}^2 V_1)$$

l'autre si :

$$b = k_1(1 + \mathrm{Cos}^2 V_1) - \lambda k_2 \mathrm{Cos} 2V_2.$$

Dans les deux cas à la condition que l'on ait :

$$\lambda^2 k_2^2 \mathrm{Sin}^2 2V_2 + 2\lambda k_1 k_2 [\mathrm{Cos} 2V_2 (1 + \mathrm{Cos}^2 V_1) - \mathrm{Sin}^2 V_1 \mathrm{Cos} 2a_1$$
$$- 4k_1 \mathrm{Cos}^2 V_1 < 0.$$

C'est-à-dire que λ doit être comprise entre 0 et λ_2 ; l'une ou l'autre des valeurs sera réelle suivant le signe Cos$2V_2$.

Les variations de 2V seront donc représentées par courbe I de la figure 6, rappelant qu'il existe un seul unia négatif.

Le plan des axes optiques passe par l'axe commun 0 à λ_2, et de λ_2 à $+\infty$ il coïncide avec le plan perpendic laire à cet axe.

6° *Le petit axe d'élasticité de l'un des ellipsoïdes coïncide a l'axe moyen de l'autre.*

Les variations seront de même nature que dans le c précédent, mais l'angle 2V passera par la valeur 0 au li de passer par la valeur π. Ces variations sont représenté par la courbe II de la figure 6.

Dans les applications, un cas qui pourra se présent assez fréquemment, c'est celui où les trois axes d'élastici des deux ellipsoïdes coïncident ; mais je ne crois pas devo le traiter, car ce n'est qu'un cas particulier des exempl précédents. On verra facilement qu'alors les trois racin de l'équation en q deviennent rationnelles et, par suite discussion se simplifie beaucoup. On voit en outre q dans ce cas il y a trois cristaux uniaxes dont les axes so

parallèles à chacun des axes communs des deux ellipsoïdes composants.

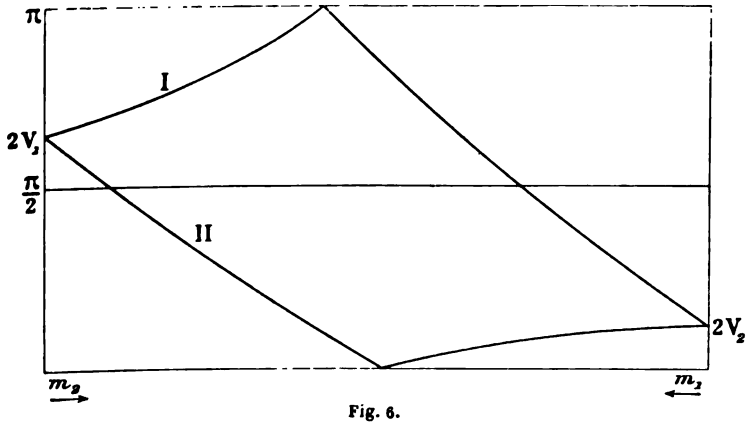


Fig. 6.

Cas ou les cristaux composants sont uniaxes

Au point de vue géométrique, ce cas a déjà été traité dans le chapitre précédent, puisque tous les ellipsoïdes passant par la courbe d'intersection des deux ellipsoïdes de révolution ont un axe commun perpendiculaire au plan des axes de révolution. Quelques mots suffisent donc pour terminer la discussion. On a :

$$\operatorname{Sin} 2V_1 = \operatorname{Sin} 2V_2 = 0$$

$$\operatorname{Cos} 2V_1 = \pm 1 \qquad \operatorname{C} 2V_2 = \pm 1$$

suivant le signe des cristaux eux-mêmes

$$\operatorname{Cos} \varphi = \operatorname{Cos} 2\delta$$

δ étant l'angle des deux axes de révolution.

Et par suite :

$$F = 0$$

$$B = -\frac{4\lambda k_1 k_2 \operatorname{Sin}^2 \delta}{(1+\lambda)^2}$$

$$A = +\frac{k_1 + \lambda k_2}{1+\lambda}$$

si les cristaux sont de même signe, et

$$F = 0$$

$$B = \frac{4\lambda k_1 k_2 \operatorname{Cos}^2 \delta}{(1+\lambda)^2}$$

$$A = \frac{\lambda k_2 - k_1}{1+\lambda}$$

s'ils sont de signe contraire, c'est-à-dire si $2V_2 = 0$ et $2V_1 = \pi$.

Dans ce dernier cas, on a :

$$\operatorname{Cos} 2V = \frac{A}{\sqrt{A^2 + B}} = \frac{\lambda k_2 - k_1}{\sqrt{(\lambda k_2 - k_1)^2 + 4\lambda k_1 k_2 \operatorname{Cos}^2 \delta}}$$

c'est-à-dire que 2V décroît régulièrement de π à 0.

Quant au plan des axes optiques, il coïncide toujours avec le plan des axes de révolution.

Si les deux cristaux sont positifs, on a :

$$\operatorname{Cos} 2V = \frac{-A + 3\sqrt{A^2 + B}}{A + \sqrt{A^2 + B}}$$

S'ils sont négatifs :

$$\operatorname{Cos} 2V = \frac{-A - 3\sqrt{A^2 + B}}{A - \sqrt{A^2 + B}}$$

Dans le premier cas, l'angle 2V, partant de 0, croît jusqu'à un maximum obtenu pour $\lambda = \frac{k_1}{k_2}$, puis redescend jusqu'à 0. Dans le second, partant de π, il décroît jusqu'à un minimum pour $\lambda = \frac{k_1}{k_2}$ et croît de nouveau jusqu'à π.

Toujours, d'ailleurs, le plan des axes optiques est perpendiculaire sur le plan des deux axes de révolution.

Il est inutile de parler du cas où les deux axes de révolution coïncident, il se déduit du précédent en faisant $\delta = 0$.

Application aux Feldspaths

Il était tout naturel, après avoir établi les formules précédentes, d'en faire une application aux feldspaths et de rechercher si oui ou non ces minéraux pouvaient être considérés comme des mélanges de *deux* corps isomorphes.

On sait que Mallard a déjà fait une tentative partielle dans cette voie (1). Il montra que dans cette dernière hypothèse les angles d'extinction dans une même face devaient être donnés par la formule

$$\text{Cotg } 2\alpha = -\frac{m_1}{m_2}\frac{\delta_1}{\delta_2}\text{ Cosec } 2i - \text{Cotg } 2i$$

dans laquelle m_1 et m_2 sont les proportions des corps mélangés, α l'angle de la direction d'extinction du mélange avec celle du corps m_1, δ_1 et δ_2, les retards correspondant à chacune des substances composantes, pour une direction de propagation normale à la face considérée, i l'angle des directions d'extinction des deux substances.

(1) *Bulletin de la Société minéralogique*, t. IV.

C'est là une formule rationnelle dont les coefficients doivent être calculés uniquement en fonction des données que fournit l'étude de l'albite et de l'anorthite.

Or, pour en faire l'application aux faces p et g^1, Mallard calcule les coefficients non seulement au moyen des données de l'albite et de l'anorthite, mais encore de celles du labrador; autrement dit, il traite sa formule comme une formule empirique et ses résultats perdent, par suite, de leur importance.

Il ne faut pas oublier, en outre, que les angles d'extinction sur les faces p et g^1 sont très mal connus, malgré l'habileté des expérimentateurs qui les ont déterminés : les mesures faites sur des échantillons différents s'écartent notablement les unes des autres et l'on en est réduit à prendre des moyennes.

Pour toutes ces raisons, je n'ai pas cru devoir admettre les conclusions de Mallard et j'ai cherché une autre confirmation dans l'étude des variations de l'angle des axes optiques, en me servant des observations si précises dues à M. Fouqué [1].

En prenant pour axe des x la normale à g^1, pour axe des y la droite pg^1 et pour axe des z la perpendiculaire à ces deux droites, on obtient les résultats numériques suivants.

L'équation donnant les valeurs de λ correspondant aux mélanges dont les axes optiques sont à angle droit, est :

$$\lambda^3 k^3_2\, 2{,}0132 - k_1 k^2_2 \lambda^2\, 4{,}0064 + k^2_1 k_1 \lambda\, 9{,}9656 - k^3_1\, 1{,}9379 = 0$$

avec

$\log k_1 = 2{,}2236836$ correspondant à l'anorthite.

$\log k_2 = \bar{2}{,}1037249$ — l'albite.

(1) *Bulletin de la Société minéralogique*, t. XVII.

Cette équation n'a qu'une racine réelle donnant pour la teneur en silice du mélange correspondant 53 0/0.

D'autre part, l'équation donnant les valeurs de λ pour lesquels l'angle passe par un maximum ou un minimum est :

$$\lambda^3 k_2^3\, 0{,}34962 - \lambda^2 k_2^2 k_1\, 0{,}77921 - \lambda k_2 k_1^2\, 0{,}13966 + k_1^3\, 0{,}66133 = 0$$

équation ayant ses trois racines réelles, mais dont l'une est négative. Les deux autres correspondent à des mélanges dont la teneur en silice est de 58 et 62 0/0 ; la première donne pour 2V un minimum égal à 80° et la seconde un maximum de 87°. Si donc on construit les deux courbes donnant les variations de l'angle 2V avec la teneur en silice, comme cela a lieu dans le graphique ci-joint (fig. 7), où la courbe I correspond aux feldspaths et la courbe II aux mélanges isomorphes, on voit que les deux courbes ont la même allure générale. Cette communauté d'allure explique les concordances *approximatives* constatées entre certaines valeurs mesurées et les valeurs calculées.

Mais là s'arrête le rapprochement : la courbe des feldspaths coupe la droite 90° en trois points correspondant à trois changements de signe. Au contraire, la courbe des mélanges ne coupe cette même droite qu'en un seul point. De plus, dans cette dernière, le maximum et le minimum sont plus rapprochés et par suite moins accentués.

Le même graphique montre, de plus, que les différences entre les feldspaths et les mélanges ne sont pas dues à la présence de la molécule potassique, car celle-ci se rencontre surtout dans les feldspaths acides et fait presque défaut dans les feldspaths basiques qui s'écartent le plus des mélanges isomorphes. Il faut donc forcément admettre qu'il y a combinaison dans les feldspaths entre la molécule sodique et la molécule calcique.

Je terminerai en rappelant que M. Michel-Lévy était déjà arrivé aux mêmes résultats, par une autre méthode [1]. En construisant la courbe des pôles des sections où se produit l'extinction simultanée des différents feldspaths, il constata que cette courbe passait entre le pôle de l'axe optique B du labrador et celui de l'oligoclase. Or, dans le graphique, on voit que c'est précisément aux environs de l'oligoclase d'une part, et entre le labrador et le labrador-bytownite de l'autre, que se produisent les différences maxima entre la courbe des feldspaths et celle des mélanges isomorphes.

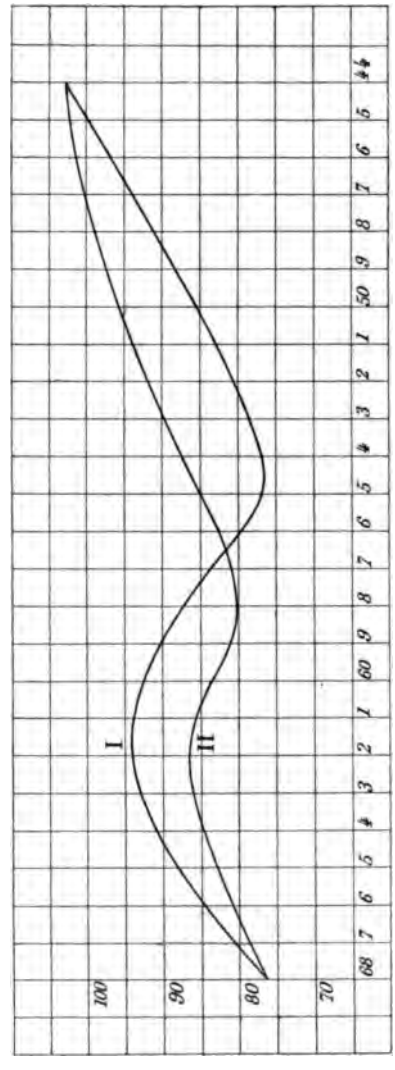


Fig. 7.

(1) *Bulletin de la Société de Minéralogie*, t. XVIII, 1895.

Revue des espèces minérales nouvelles.

Pirssonite. — La Pirssonite cristallise dans le système orthorhombique et est hémimorphe. Les rapports des axes sont : 0,56615 : 1 : 0,3019.

Les cristaux ont un facies très variable : tantôt ils sont allongés suivant l'axe vertical, tantôt ils sont aplatis. Les formes observées sont $b^{1/2}$ (111), m (110), g^1 (010), $b^{1/4}$ (131), $b^{1/6}$ (311).

Les cristaux sont extrêmement brillants, ont une cassure conchoïdale et pas de clivage. L'éclat est vitreux. Ils sont presque incolores ou blancs. La densité est 2,352 et la dureté de 3 à 3,5. Les cristaux sont pyroélectriques.

Le plan des axes optiques est parallèle à la base p (001) et la bissectrice aiguë n_g coïncide avec l'axe b. Double réfraction positive. $\rho < \nu$.

Les indices de réfraction avec Na sont $n_g = 1,5751$, $n_m = 1,5095$ et $n_p = 1,5043$, ce qui donne pour V_j 16°24'.

L'angle des axes mesuré directement donne :

2E à 25°	= 47°45' Li	48°14' Na	48°22' Tl
d'où 2V	= 31°11' 1/2	31°26'	31°27'

$2E_j$ diminue quand la température s'élève.

L'analyse conduit à la formule $CaCO^3$, Na^2CO^3, $2H^2O$. La pirssonite diffère donc de la Gaylussite par la quantité d'eau de cristallisation (5 équivalents au lieu de 2).

La pirssonite fond facilement (2.5) en colorant la flamme en jaune. Soluble avec effervescence dans l'acide chlorhydrique et nitrique.

Ce minéral, dédié au minéralogiste américain Pirsson, a été trouvé à Borax Lake, San Bernadino (Californie). Il accompagne la Gaylussite, la Northupite et la Hanksite.

(J.-H. Pratt. — *Am. J. of Sc.*, août 1896, p. 123.)

Wardite. — Minéral vert ou vert bleuâtre, à éclat vitreux, à structure concrétionnée, accompagnant la variscite de Utah. Sa densité est 2,77 et sa dureté 2,77. C'est un phosphate hydraté d'alumine correspondant à la formule

$$P^2O^5, 2Al^2O^3, 4H^2O, \quad \text{ou} \quad Al^2(OH^3)PO^4 + \frac{1}{2} H^2O.$$

Il a donc la même constitution que la peganite et la turquoise et ne diffère de ces deux minéraux que par la quantité d'eau.

Peganite	$Al^2(OH)^3PO^4 + 1\frac{1}{2} H^2O$
Turquoise	$Al^2(OH)^3PO^4 + H^2O$
Wardite	$Al^2(OH)^3PO^4 + \frac{1}{2} H^2O.$

Elle a été dédiée à M. H.-A. Ward, de Rochester.

(J.-M. Davison. — *Ibid.*, p. 154.)

Pearceite. — La pearceite est un sulfoarséniure d'argent $Ag^9 AsS^6$ ou $9Ag^2S, AsS^3$, analogue à la polybasite (Ag^9SbS^6). Comme dans cette dernière espèce, l'argent peut être partiellement remplacé par le cuivre et quelquefois par de petites quantités de zinc et de fer. Ce minéral est donc une polybasite arsénifère.

H. Rose avait reconnu, en 1833, que la polybasite de Chemnitz contenait beaucoup d'arsenic et peu d'antimoine et depuis on avait trouvé des polybasites plus ou moins arsénifères. M. Penfield donne à la polybasite arsénifère le nom de pearceite, réservant celui de polybasite aux

échantillons renfermant surtout de l'antimoine. Il fait remarquer que l'on a l'habitude de donner un nom différent aux arséniures et aux antimoniures de la même formule, bien que l'antimoine et l'arsenic se remplacent mutuellement.

La pearceite est monoclinique avec presque la symétrie rhomboédrique. Elle se présente généralement en tables hexagonales présentant les formes *p* (001), h^1 (100), g^1 (010), *m* (110), h^3 (310), g^3 (130), (021), (102), (101), (201), (401), (601), ($\bar{2}$02), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$01), ($\bar{4}$01), ($\bar{6}$01), (114), (112), (111), (332), (221), (331), ($\bar{1}$13), ($\bar{1}$12), ($\bar{1}$11), ($\bar{3}$32), ($\bar{2}$21), ($\bar{3}$31), (311), (313).

Le minéral est dédié à Richard Pearce qui a étudié celui du gisement de Montana.

(S.-L. Penfield. — *Ibid.*, juillet 1896, p. 17.)

Rathite. — Ce minéral cristallise dans le système rhombique. Le rapport des axes est :

$$a : b : c = 0{,}668099 : 1 : 1{,}057891.$$

Les formes observées au nombre de vingt-cinq sont les suivantes :

Pihakoïde 001.

Brachydomes (045), (0.11.10), (021), (0.16.3).

Macrodomes (107), (106), (2.0.11), (105), (209), (8.0.35), (207), (103), (23.0.66), (205), (102), (7.0.12), (203), (405), (101), (403), (302), (201), (401), (601).

La rathite, dédiée à G. von Rath, se présente en petits cristaux allongés suivant l'axe *b* et ne dépassant pas 5 millimètres de long. Ces cristaux se trouvent dans la dolomie de Binnenthal et ont l'aspect des cristaux de Dufrénoysite. Leur densité est 5,32.

L'analyse chimique a donné les résultats suivants :

Pb	S	As	Sb	Fe	Total
—	—	—	—	—	—
52,98	23,72	17,24	4,53	0,56	99,03

Cette composition de la rathite correspond à un mélange isomorphe de 5 molécules de Dufrénoysite (2 PbS, $As^2 S^3$) et de 1 molécule de Jamesonite (2 PbS, $Sb^2 S^3$).

(H. Baumhauer. — *Z. f. Kryst.*, XXV, id., 1896, p. 592.)

Schulzenite. — Ce minéral est amorphe et de couleur noire. Poussière noire. La cassure est conchoïdale. La densité est 3,39 et la dureté 3,5. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore.

L'analyse a donné les résultats suivants : Co 46,76, Cu 12,65, SiO^2 1,76, Fe^2O^3 0,29, H^2O combinée 14,08, H^2O hygr. 4,92, O évalué par différence 19,54. Ce qui conduit à la formule

$$CuO,\ 2CoO,\ Co^2O^3 + 4H^2O.$$

La schulzenite vient probablement du nord du Chili. Elle a été trouvée dans la collection J. Schulze.

(Pablo Martens. — *Actes de la Société scientifique du Chili*, t. V, p. 87-88, 1895.)

Le Secrétaire, gérant, P. GAUBERT.

Paris. — Imprimerie CHAIX (Succ. B), 5, rue de la Sainte-Chapelle. — 1252-96.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 7.

Compte rendu de la séance du 12 novembre 1896.

PRÉSIDENCE DE M. TERMIER.

M. LE PRÉSIDENT annonce deux présentations de membres.

M. LACROIX dépose sur le bureau le tome III de son ouvrage *la Minéralogie de la France.*

M. PISANI présente à la Société un échantillon de sel gemme portant la face b^2 très développée; un cristal d'idocrase volumineux de Girgenti et des cristaux de phénacite de Tiesch (Valais).

M. WYROUBOFF analyse un mémoire sur les silicotungstates.

M. OFFRET adresse à la Société une étude cristallographique et optique de quelques produits de la série aromatique : l'anilide β. méthyladipique, l'hexachlorophénol, etc.

M. CARNOT a analysé une apatite bleue de Montebras, renfermant du manganèse.

M. Friedel présente une note de M. Georges Friedel sur la calcite de Cornillon.

M. le Chatelier une note sur quelques cas anormaux de solubilité.

Sur une apatite bleue de Montebras.

Par M. Adolphe Carnot.

Comme suite au travail que j'ai présenté à la Société de Minéralogie dans sa précédente séance, j'ai l'honneur de lui apporter les résultats de l'analyse faite sur une nouvelle variété d apatite, que M. Lacroix a eu l'obligeance de me remettre, venant de la mine d'étain de Montebras (Creuse).

On sait que ce gisement a déjà fourni, indépendamment de la cassitérite, beaucoup de minéraux remarquables, notamment, parmi ceux qui renferment du fluor ou du phosphore : l'amblygonite, la montebrasite, la wavellite, la turquoise et des phosphates de fer et de manganèse.

L'apatite de Montebras est colorée en bleu-violet assez foncé ; les cristaux sont disséminés dans une granulite blanchâtre très micacée.

L'analyse a donné, en résultats bruts et calculés :

P^2O^5	39,60		
Fl	3,23	$Ca^3P^2O^8$	84,30
Cl	traces	$Mg^3P^2O^8$	traces
CaO	50,45	$Mn^3P^2O^8$	2,03
MgO	traces	$Fe^3P^2O^8$	0,38
MnO	1,22	$CaFl^2$	6,63
Fe^2O^3	0,20	$CaCl^2$	traces
Quartz	6,35	Quartz	6,35
	101,05		99,69

La coloration bleu-violet paraît due au manganèse, qui se trouve en majeure partie à l'état de phosphate manganeux, mais probablement aussi en petite partie à l'état de phosphate manganique.

Minéraux présentés par M. F. Pisani.

Sel gemme à faces de cube pyramidé très développées, faces b^2 des environs de Girgenti (Sicile).

Dans la cuprite on trouve b^5; dans l'argent natif b^4; dans dans l'amalgame b^3; dans la fluorine $b^{5/2}$; dans le diamant $b^{3/2}$, $b^{4/3}$.

Ce cube pyramidé est le seul dont les arêtes cubiques F et les arêtes obliques G présentent le même angle dièdre.

Idocrase en gros octaèdre quadratique formé par une agglomération de petits cristaux de Magnet Cove (Arkansas).

Phénacite en cristaux sur quartz, nouveau gisement près de Tiesch (Valais).

Sur une variété de calcite cristallisée de Cornillon (Loire).

Par M. Georges Friedel.

J'ai recueilli à Cornillon, près le Pertuiset (Loire), au-dessus de l'entrée du tunnel qui traverse l'éperon gneissique de Saint-Paul-en-Cornillon, de curieux échantillons d'une substance blanche peu transparente, lamelleuse,

caractérisée par un clivage unique à éclat nacré, et dont l'aspect rappelle assez à première vue celui de la brucite. Les masses lamelleuses, de quelques millimètres d'épaisseur, remplissent ou tapissent des fissures irrégulières dans le gneiss. Elles n'ont pas de bords géométriques définis et se brisent irrégulièrement, sans aucune trace de clivage autre que le clivage principal qui est parfaitement net et facile. Même sous le microscope, les bords brisés des lamelles paraissent déchiquetés et aucune fissure régulière n'indique l'existence de clivages recoupant le clivage basal.

Cependant toutes les autres propriétés de la substance la rapprochent de la calcite. Elle fait effervescence à froid dans les acides et s'y dissout sans résidu; l'analyse y décèle l'existence de 55,7 0/0 de chaux avec des traces de magnésie, sans autres bases; elle ne dégage pas d'eau à la calcination. La densité, mesurée au moyen de la liqueur d'iodure de méthylène additionné de benzène est un peu variable d'un fragment à l'autre, et toujours inférieure à celle du spath (2,72). Tous les fragments nagent sur une liqueur de densité 2,71 dans laquelle le spath se tient au fond. La densité moyenne a été trouvée de 2,692. La dureté est aussi notablement moindre que celle du spath, bien que le minéral soit parfaitement cristallin, ainsi que le montrent l'éclat de l'unique face existante et surtout la régularité des propriétés optiques. Le minéral est rayé très facilement par le spath d'Islande et ne le raie dans aucune direction, pas même suivant la petite diagonale des faces du rhomboèdre primitif. Il n'est pas rayé par l'angle d'une manière nette; bien que l'angle l'attaque facilement, mais plutôt en brisant les lamelles qu'en y produisant une véritable rayure; il raie assez aisément le gypse cristallisé, et raie la muscovite à peu près comme le fait le gypse, beau-

coup moins facilement que ne fait le spath. La dureté est en somme de 2 1/2, mais plus voisine de 2 que de 3.

Les lamelles très minces qui se détachent suivant le clivage sont transparentes et montrent toutes au microscope un axe optique unique négatif normal à leur plan, avec des anneaux serrés indiquant une forte biréfringence. Posées à plat, elles restent éteintes en lumière parallèle entre les nicols croisés. Mais, sur ce fond obscur, on voit se détacher de fines bandes rectilignes agissant sur la lumière parallèle, orientées suivant trois directions faisant entre elles des angles de 60°, s'éteignant suivant leur allongement, et dont le passage dans le champ du microscope, en lumière convergente, disloque la croix. Ces bandes sont quelquefois marquées sur la surface de la lamelle par trois systèmes de stries visibles à la loupe, mais le plus souvent elles sont trop fines pour être aussi perceptibles. Elles proviennent de lamelles très minces de calcite aplaties suivant leur face b^1 et maclées par rapport au cristal principal suivant cette même face b^1. Le mode de dislocation de la croix, avec deux points noirs alignés dans la direction de la petite bande, confirme cette détermination.

Enfin, certains échantillons paraissent au premier abord présenter plusieurs directions de clivage que l'on prendrait parfois pour des clivages p obliques sur a^1. En réalité cette apparence est due à l'enchevêtrement irrégulier de plusieurs lamelles a^1 entre elles. Toutes les lames de clivage détachées dans une direction quelconque en un point quelconque de l'échantillon montrent toujours l'axe optique unique normal à leur plan et les macles b^1 sous forme d'un système triangulaire équilatéral de bandes étroites. D'ailleurs les angles sous lesquels se croisent les lamelles ont toutes les valeurs possibles.

En résumé, la variété de calcite en question se distingue du spath par les caractères suivants :

1° Une densité notablement moindre = 2,69;

2° Une dureté beaucoup moindre que 3, un peu supérieure à 2;

3° Et surtout par l'absence complète, malgré l'état parfaitement cristallin de la substance, des clivages rhomboédriques *p*, et la présence d'un clivage facile et net suivant la base a^1. Il n'est pas possible d'affirmer que la face a^1, qui dans certains calcites tabulaires joue le rôle de plan de séparation, soit ici une véritable face de clivage. Mais elle ne peut en être distinguée pratiquement, car les fragments les plus menus, observables au microscope sont toujours des lamelles planes normales à l'axe optique.

On remarquera que toutes ces particularités s'expliquent ensemble si l'on conçoit le minéral comme formé d'un empilement de lamelles a^1 extrêmement fines déposées successivement et séparées entre elles par de petits intervalles variables, probablement remplis de calcaire amorphe qui rend opaques les lames d'une certaine épaisseur. Cette disposition expliquerait en même temps la diminution et la variabilité de la densité, la diminution de la dureté, la suppression des clivages *p* dont la continuité est rompue par l'existence de petits intervalles entre les lamelles a^1, enfin l'opacité des lamelles un peu épaisses, alors que les plus minces passent sans transition à une transparence parfaite et que le minéral ne contient d'ailleurs pas de matières étrangères pouvant expliquer cette opacité.

Recherches sur les Silicotungstates.

Par M. G. Wyrouboff.

Ce travail a été entrepris dans un but très particulier que je poursuis depuis longtemps déjà.

Dans le courant de mes études sur l'isomorphisme, je me suis trouvé plus d'une fois fort embarrassé en présence du problème de la valence qui se dressait devant moi. Tel corps a-t-il réellement même formule que tel autre, et dès lors leurs analogies géométriques sont-elles le fait de l'isomorphisme ou le résultat d'une simple coïncidence?

Ce problème est un des problèmes à la fois les plus simples et les plus difficiles de la chimie.

Il est très simple, en effet, dans les cas heureusement de beaucoup les plus nombreux où toutes les propriétés concordent et aboutissent au même résultat, il devient à peu près insoluble lorsque les moyens ordinaires se trouvent en défaut et que les propriétés observées sont contradictoires. Voici, par exemple, l'aluminium : son oxyde calciné est insoluble même à chaud dans les acides minéraux, l'acide sulfurique excepté, son chlorure est volatil, son sulfate très déliquescent forme avec les sulfates alcalins des aluns, son oxalate est soluble et forme avec les oxalates alcalins des sels doubles très caractéristiques, son carbure est Al_4C_3, sa chaleur atomique et la densité de vapeur du chlorure donnent nettement la trivalence.

Il n'y a donc aucun doute, et la formule de l'alumine est bien Al_2O_3. Mais voici le glucinium : son oxyde est comme celui d'aluminium inattaquable par les acides après calcination, son chlorure est aussi volatil, son oxalate très soluble, son sulfate déliquescent, son carbure Gl_4C_3 ; sa chaleur atomique est très voisine de 6.5 avec Gl = 14. D'autre part, la glucine ne donne pas d'alun et la densité de vapeur du chlorure et de l'acétylacétonate indiquent nettement la bivalence du métal et Gl O pour la formule de l'oxyde. En présence de semblables contradictions, quel parti pouvons-nous et devons-nous prendre ?

La question, ainsi posée, ne paraît comporter d'autre réponse qu'une appréciation purement subjective, dépendant du choix que l'on fait parmi les théories existantes à un moment donné. Si tel était réellement le cas, la notion de la valence devrait nécessairement disparaître, car la science positive ne peut admettre de conceptions dont le caractère essentiel est de demeurer arbitraires.

Il n'est pas difficile de montrer pourtant que les contradictions qui nous arrêtent sont beaucoup plus apparentes que réelles. Les propriétés qui nous servent à fixer la valence sont de deux ordres très distincts ; on peut leur attribuer des valeurs égales ou différentes, mais il n'est pas permis de les confondre. Les unes sont chimiques et se manifestent par la présence ou l'absence de certaines combinaisons, les autres sont purement physiques et n'ont avec les premières aucun lien direct et nécessaire. Lorsqu'il y a conflit entre les deux — et dans la question qui nous occupe c'est le conflit le plus fréquent — le doute ne semble pas possible : en matière de chimie les considérations chimiques doivent primer toutes les autres considérations. Ce n'est cependant pas ce que nous voyons depuis quelque temps. La chimie moderne — ou, pour

parler plus exactement — la chimie contemporaine relègue au dernier plan toutes les notions chimiques, et s'efforce d'étayer ses doctrines de considérations que les chimistes d'il y a vingt ans ne comprennent plus et que les physiciens de profession ne comprennent pas.

Ce n'est pas que je me refuse à reconnaître la très grande ingéniosité de ceux qui ont imaginé et propagé les théories physico-chimiques aujourd'hui courantes ; je dis seulement qu'à force de vouloir tout expliquer et surtout tout unifier, on a non seulement quitté le terrain de la chimie, on a même abandonné petit à petit le domaine de la physique pour se lancer à corps perdu dans le champ illimité de la métaphysique.

La critique générale des théories actuelles que je ne désespère pas de faire un jour m'entraînerait ici beaucoup trop en dehors de mon sujet, mais je dois les examiner au point de vue spécial de la détermination de la valence qui fait l'objet du présent travail. Deux propriétés purement physiques sont considérées comme particulièrement décisives pour fixer la formule d'un composé : la chaleur atomique et la densité de vapeur.

Il n'y a que peu de chose à dire de la loi de Dulong et Petit, naguère considérée comme une des pierres angulaires de la théorie atomique, aujourd'hui fort compromise par le grand nombre d'exceptions qu'elle présente. Elle n'a jamais été qu'une règle empirique n'ayant aucun droit au titre de loi. La chaleur spécifique est pour tous les corps une fonction d'ailleurs tout à fait inconnue de la température et peut être exprimée dans chaque cas particulier par une certaine courbe. Choisir dans ces courbes des points qui conviennent à nos vues théoriques n'est ni rationnel, ni légitime, car en procédant de cette façon, on pourrait démontrer avec une égale aisance les conceptions les plus

contradictoires, les plus incompatibles. Le peu que nous connaissons sur ces phénomènes nous indique clairement que l'absorption de la chaleur comme les autres propriétés physiques, du reste, dépend non de l'affinité chimique des corps, mais de leur état particulier ou, pour parler plus correctement, de leur réseau cristallin. Cela est d'une netteté parfaite pour le fer, celui de tous les métaux qui a été le mieux étudié à ce point de vue. Sa chaleur spécifique entre 0° et 1400° passe de 0.105 à 0.403, et par conséquent sa chaleur atomique de 5.9 à 22.5, c'est-à-dire du simple au quadruple. Or, les travaux récents de MM. Osmond, Le Chatelier, Curie ont montré que dans cet intervalle de température il existait pour le fer au moins trois transformations polymorphiques, les unes brusques comme celle du bichromate potassique, les autres lentes et progressives, comme celle du soufre. Que devient dans tout cela la loi de Dulong et Petit?

La densité de vapeur est un fait d'un tout autre ordre et dont la valeur théorique est sans contredit considérable. Mais cette valeur dépend exclusivement du prix qu'on attache à l'hypothèse d'Avogadro dont elle est la représentation expérimentale. Hypothèse et observation sont ici étroitement connexes, elles se confirment et se soutiennent mutuellement, elles n'existent pas l'une sans l'autre. Je suis fort loin de contester la portée de cette vue ingénieuse qui a engendré la chimie atomique; elle a joué un rôle trop important, suscité trop de recherches et contribué à trop de progrès pour qu'il vienne à l'idée de personne de la rejeter comme inutile. On ne peut oublier pourtant qu'elle n'est en somme qu'une hypothèse directement invérifiable et, comme telle, pouvant être remplacée dans un avenir plus ou moins prochain par une autre conception plus vaste, plus générale, plus compréhensive encore.

Quelle preuve positive, scientifique, avons-nous de cette affirmation que tous les corps ont à l'état de gaz le même nombre de molécules sous un même volume? Une seule, et qui paraît en effet décisive, la proportionnalité rigoureuse entre le poids moléculaire, qui est une propriété essentiellement chimique, et la densité du gaz, qui est une propriété purement physique. Mais cette preuve cesse d'en être une le jour où, le fait expérimental étant en contradiction avec l'ensemble des autres propriétes, c'est à l'hypothèse que nous donnons raison. L'hypothèse se transforme ainsi en croyance, forme de mentalité que la science exacte ne peut accepter à aucun degré. Supposons un corps dont toutes les fonctions chimiques sont caractéristiques du type $\overset{III}{R}_2O_3$ et qui, réduit en vapeur, donne une densité conduisant, d'après l'hypothèse d'Avogadro, à la formule $\overset{II}{R}O$; il faudrait en conclure, semble-t-il, ou bien que les analogies chimiques ont été mal observées, ou que l'hypothèse est insuffisante. On conclut que ces analogies sont secondaires et que l'hypothèse, infaillible par essence, est seule primordiale. Ce n'est plus de la science, c'est de la spéculation pure.

Et ici, je n'exagère rien, car dans cet ordre d'idées, on est allé bien plus loin encore. Après l'hypothèse indémontrable considérée comme une vérité acquise, on a eu les conceptions subjectives prises pour des réalités ; après la « loi » d'Avogadro, réglant les valences sans s'inquiéter des considérations chimiques, la « loi » de M. Mendeléeff renversant devant elle toutes les similitudes et toutes les dissemblances pour distribuer les poids atomiques suivant une sinusoïde. Sans doute, la science, en tant que doctrine impersonnelle répandue dans le temps et dans l'espace, s'inquiète peu de ces vues arbitraires et suit tranquillement sa route, accumulant les observations précises et n'accep-

tant les généralisations hâtives que sous bénéfice de plusieurs inventaires. Il n'en est pas moins vrai, pourtant, qu'à certaines époques de son histoire, les conceptions théoriques devançant les faits, obscurcissent son horizon au point de faire paraître insolubles les problèmes dont la solution lui importe le plus.

Quel singulier état de la science que celui où la chimie peut faire sans hésiter la synthèse de composés les plus complexes et où elle n'a aucun moyen sûr, indiscutable de savoir si la glucine a pour formule Gl_2O_3 ou GlO !

Les incertitudes tiennent sans doute en grande partie au conflit inévitable entre les propriétés chimiques et les propriétés physiques dans une théorie physique et chimique à la fois. Mais ce n'est pas là l'unique cause, et la chimie ne semble pas trouver de solution précise, même en restant sur son propre terrain. Il est facile de montrer pourtant que ce n'est là qu'une apparence, que le résultat d'un malentendu qui peut être écarté sans efforts. Pour établir *chimiquement* la valence d'un corps, il nous suffit de prouver que toutes les fonctions de ce corps appartiennent à telle ou telle catégorie connue de composés. Il n'est nul besoin que ce corps possède *toutes* les fonctions caractéristiques de cette catégorie, il faut seulement qu'aucune de celles qu'il manifeste ne soit propre à une autre catégorie de composés. Pour fournir une semblable preuve, il est indispensable d'avoir à sa disposition un grand nombre de composés d'un type général mettant en jeu les fonctions complexes, celles où les caractères particuliers des corps apparaissent avec le plus d'évidence. Or, les composés de ce genre que nous possédons et qu'on peut appeler les vrais *réactifs de la valence* sont en très petit nombre. Parmi ces réactifs, dont la plupart ont une portée très restreinte, il faut citer en première ligne les sulfates

simples ou doubles de la série magnésienne et surtout l'alun. Un oxyde dont le sulfate ferait avec un sulfate alcalin un sel cubique à 24 molécules d'eau serait considéré sans aucune hésitation comme un sesquioxyde, et il ne viendrait à l'idée de personne de contester cette formule, quelles que soient d'ailleurs les propriétés physiques de l'oxyde et de son métal.

Mais si l'alun constitue pour la valence du composé une preuve positive de premier ordre, il ne peut à aucun degré servir de preuve négative. Un oxyde peut être un sesquioxyde et ne pas former d'alun, comme le cadmium à l'état de sulfate ne donne aucun des hydrates caractéristiques de la série, tout en appartenant incontestablement à la famille des métaux magnésiens. Dans des cas semblables, il ne faut pas se hâter de conclure, et chercher un autre réactif mettant mieux en relief le caractère propre du composé. C'est ainsi que le cadmium, très différent de ses congénères à l'état de sulfate simple, manifeste clairement ses analogies dans les sulfates doubles de la forme

$$(SO_4)_2\,Cd,\,\overset{I}{R}_2,\,6H_2O.$$

Ce sont ces considérations qui m'ont engagé à chercher quelque réactif nouveau, à la fois plus sûr et plus général que l'alun qu'on s'est trop habitué à considérer comme le seul composé vraiment caractéristique de la valence. Je me suis adressé aux acides très condensés et en même temps très stables, car c'est surtout dans les composés complexes que les corps manifestent le mieux leurs propriétés distinctives. L'acide metatungstique, fort peu connu encore, a tout d'abord fixé mon attention [1]; contrairement à mes

(1) *Bull. Soc. Min.*, t. XV, p. 63 (1892).

prévisions, il ne m'a donné aucun résultat utile. J'ai songé alors à l'acide silicotungstique à molécule encore bien plus lourde et qui paraissait donner avec les bases les plus diverses des sels extrêmement stables et très bien cristallisés. La suite de ce travail montrera que cette fois les espérances que j'avais conçues se sont pleinement réalisées, et que nous nous trouvons en présence d'un réactif de la valence autrement précis et surtout autrement varié dans ses applications que tout ce que nous connaissions jusqu'ici.

Des trois acides décrits par Marignac dans son classique mémoire [1], j'ai choisi celui auquel il a donné le nom de silicotungstique, d'abord parce qu'on peut l'obtenir facilement et rapidement en grande quantité, ensuite parce que c'est celui qui donne les sels les mieux définis.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

Je n'ai que peu de chose à ajouter aux prescriptions si exactes que Marignac donne pour la préparation de cet acide.

Quelques légères modifications à son procédé permettent cependant d'abréger beaucoup l'opération. On prend comme matière première le tungstate neutre de soude, tel qu'on le trouve dans le commerce. Après l'avoir dissout à chaud dans trois ou quatre fois son poids d'eau, et filtré s'il est nécessaire, on ajoute petit à petit, en remuant, de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le précipité qui se forme chaque fois ne se dissolve plus qu'avec difficulté. A cette solution en général neutre ou même légèrement alcaline, mais qui peut être aussi un peu acide, on ajoute de la

(1) *Ann. Ch. Ph.* (4) 3. p. 5 (1864).

silice gélatineuse qu'on a obtenue en décomposant à froid du silicate de soude par l'acide nitrique. Si la liqueur dans laquelle nage la silice n'est pas trop acide, on peut la verser telle quelle par petites portions dans la solution du tungstate de soude ; dans le cas contraire, on décante la liqueur, on la remplace par de l'eau pure de façon à ce que la silice ne puisse pas se dessécher. Le mieux est de préparer la silice au moment même de s'en servir. On chauffe pendant une heure ou deux, en remplaçant au besoin l'eau évaporée, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne précipite plus lorsqu'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique ou nitrique. Il faut éviter de chauffer trop et trop longtemps, car on obtiendrait alors un mélange d'acide silicotungstique et d'acide silicodecitungstique. Pendant l'action de la silice sur le tungstate de soude, la liqueur devient de plus en plus alcaline ; il faut ajouter alors un peu d'acide nitrique, de façon à la maintenir légèrement acide. Après l'avoir séparée par filtration de l'excès de silice, on l'étend d'eau et on la précipite avec un excès d'une solution concentrée et chaude de nitrate mercureux. La précipitation à chaud a l'avantage de donner un précipité très dense, de couleur jaune clair, qui se dépose immédiatement. Il faut avoir soin que le nitrate mercureux ne renferme pas de sel mercurique, avec lequel l'acide silicotungstique forme un sel très soluble dans la solution duquel le précipité se dépose mal. On lave le précipité par décantation ; ce lavage se fait avec la plus grande facilité et peut se terminer en une journée, alors même qu'on opère sur plusieurs centaines de grammes de silicotungstate. Le précipité ainsi lavé est décomposé à chaud par de l'acide chlorhydrique. Il change immédiatement de consistance, devient blanc et prend l'aspect gras du calomel ; la décomposition est terminée lorsqu'au fond de la capsule

il ne reste plus de précipité jaune. Il n'y a plus qu'à filtrer et à évaporer à sec au bain-marie pour avoir de l'acide silicotungstique pur. Il faut éviter un trop grand excès d'acide chlorhydrique qui, contrairement à l'affirmation de Marignac, décompose un peu l'acide silicotungstique.

Cette décomposition ne porte, il est vrai, que sur une fraction minime et tout à fait négligeable de la substance, mais la petite quantité d'acide tungstique mise en liberté reste en suspension dans le liquide lorsqu'on dissout l'acide silicotungstique dans l'eau et passe facilement à travers le filtre. Le mieux est alors de laisser déposer la solution pendant quelques jours et de séparer le liquide clair par décantation. Ainsi préparé, l'acide silicotungstique est parfaitement incolore.

Marignac a considéré cet acide comme octobasique et lui a donné la formule $12\,TuO_3\,SiO_2.\,4\,H_2O + n\mathrm{Aq}$. Le seul argument qu'il donne en faveur de cette manière de voir, c'est que les sels à deux molécules de R_2O décomposent encore les carbonates et ne peuvent pas, dès lors, être des sels saturés. Présenté sous cette forme, l'argument paraît en effet très topique, mais sous cette forme il n'est pas tout à fait exact. Si les sels $12\,TuO_3.\,SiO_2,\,R_2O.\,2HO$ décomposaient d'une façon générale les carbonates, ils devraient le faire d'autant plus facilement que la base est plus faible. Or, c'est précisément le contraire qui arrive : seuls les carbonates alcalins, alcalino-terreux et le carbonate de magnésie sont décomposés. Les carbonates alcalins continuent à être décomposés à chaud même lorsqu'on a dépassé la saturation octobasique. Ce paradoxe s'explique très simplement par la propriété qu'ont les bases fortes de décomposer plus ou moins l'acide silicotungstique, de mettre en liberté une certaine quantité de silice et de

donner ainsi naissance à des tungstates acides. Il y a plus. Avec les bases faibles, celles de la série magnésienne par exemple, on n'arrive jamais qu'aux sels $12\,TuO_3.\,SiO_2\,2\overset{II}{R}O,\,2\,H_2O$ même en les employant à l'état d'hydroxydes et en opérant à chaud ; pour avoir les sels à quatre molécules de base, il faut faire la double décomposition avec les sels alcalins.

Mais il est une autre raison qui me fait adopter sans hésitation la tétrabasicité de l'acide silicotungstique. Tant qu'il n'a pas perdu ses deux dernières molécules d'eau, qui ne peuvent être chassées qu'à 370°, il conserve toutes ses propriétés, il se scinde immédiatement en acide tungstique et silice dès qu'il devient anhydre. Sa façon de se comporter aux diverses températures, qui a été très exactement décrite par Marignac, est très caractéristique. A 100°, il conserve $8H_2O$, qu'il ne commence à perdre que vers 150°. A partir de cette température et jusqu'à 220°, la perte d'eau est continue sans points d'arrêt et comporte $6H_2O$; pour commencer à chasser les deux dernières molécules, soit 1 0/0 environ, il faut dépasser 350°. Il ne me paraît donc pas douteux que la formule de l'acide silicotungstique soit $12TuO_3$, SiO_2, $2H_2O$, nAq.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE

C'est un acide extrêmement stable et très énergique, car il décompose facilement les azotates et les chlorures et n'est que partiellement décomposé à la longue par l'acide sulfurique bouillant. Malgré cette grande résistance aux agents chimiques les plus puissants, il conserve la propriété si caractéristique de l'acide tungstique qui domine dans sa constitution, de se réduire au contact de tous les

corps facilement oxydables : c'est pour cela qu'il est impossible d'avoir les sels des oxydes inférieurs du fer, du cuivre, de l'uranium, etc. La liqueur devient immédiatement violette sans que pour cela il y ait séparation de silice ; par l'évaporation à l'air, la couleur disparaît peu à peu et l'on obtient des sels des oxydes supérieurs.

L'acide silicotungstique forme des sels avec tous les métaux mono, bi et trivalents ; il ne se combine pas avec les oxydes $\overset{IV}{R}O_2$ qui donnent en revanche avec l'acide tungstique des composés $12TuO_3.\overset{IV}{R}O_2.2H_2O$ comparables à l'acide silicotungstique. On a décrit, en effet, dans ces derniers temps des composés de ce genre où la silice était remplacée par la zircone et l'acide titanique.

Les silicotungstates neutres ou acides, à de rares exceptions près, cristallisent avec la plus grande facilité et sont excessivement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils forment avec ces deux derniers dissolvants des combinaisons très stables et généralement bien cristallisées que je n'ai pas voulu examiner pour ne pas allonger ce travail déjà fort long, et qui méritent d'être étudiées. Les silicotungstates basiques sont en général peu solubles ou insolubles, à l'exception des sels du lithium, calcium, magnésium et de tous les métaux trivalents. Ils sont tous incristallisables ou donnent comme les sels de potassium et de sodium un magma de cristaux indéterminables.

Suivant les conditions de cristallisation, l'acide silicotungstique donne deux hydrates différents, tous deux décrits par Marignac.

A

C'est celui qui se forme à la température ordinaire ; il se présente sous forme de gros cristaux quadratiques composés d'un octaèdre très développé, d'une base plus ou

moins large et plus rarement de petites faces h^1 (100). Au point de vue optique il est uniaxe positif, extrêmement peu biréfringent et ne présente aucune anomalie.

1 : 1.0117

Angles.		Calculés.	Mesurés.
$b^{1/2}b^{1/2}$	$(111\ \bar{1}\bar{1}1)$	—	*69°54
$pb^{1/2}$	(001 111)	124°57	125°
$h^1b^{1/2}$	(100 111)	125°25	125°30

La composition de cet hydrate est :

$$12TuO_3.\ SiO_2,\ 2H_2O,\ 31Aq.$$

Il a exactement la même composition que les silicotungstates des métaux trivalents (NN° 63, 66, 69, 72, 74), mais l'isomorphisme n'est ici que chimique, car les sels des sesquioxydes sont cubiques et absolument isotropes. On remarquera pourtant que la forme quadratique de l'acide est excessivement voisine de celle d'un octaèdre régulier, dont il ne diffère que de 0°19′; la biréfringence très faible les rapproche aussi beaucoup de l'isotropie.

B

A une température supérieure à 40°, ou mieux à la température ordinaire dans une liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique ou nitrique, on obtient de beaux cristaux, beaucoup moins efflorescents que les précédents et qui ont pour composition :

$$12TuO_3.\ SiO_2,\ 2H_2O,\ 24Aq.$$

Leur forme appartient au système ternaire et se compose d'une base généralement très développée du rhom-

boèdre primitif p $(10\bar{1}1)$ et du rhomboèdre inverse b^1 $(01\bar{1}2)$ (fig. 12). Clivage suivant la base. Optiquement uniaxe négatif, assez biréfringent.

1 : 2.4719

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°58	69°46
b^1b^1	$(01\bar{1}2\ 1\bar{1}02)$	—	*88°48
a^1p	$(0001\ 10\bar{1}1)$	108°54	109°
a^1b^1	$(0001\ 01\bar{1}2)$	124°25	124°22

Cet hydrate est chimiquement et physiquement isomorphe avec les sels alcalino-terreux à 24Aq. Nous verrons plus loin qu'il cristallise en toutes proportions avec le sel de lithium.

ANALYSE DES SILICOTUNGSTATES

La formule de l'acide silicotungstique ayant été parfaitement établie par Marignac, je n'avais plus à me préoccuper que de la séparation de l'acide d'avec les bases. Cette séparation présente quelques difficultés, car aucune des méthodes classiques ne peut être appliquée. C'est ainsi que l'ammoniaque ne précipite pas les sels de l'alumine, du chrome et du fer, que l'acide oxalique ne précipite que très incomplètement les métaux de l'yttria et de la cérite, que l'acide sulfurique, même en grand excès, ne parvient pas à précipiter la totalité de la baryte. Il faut donc, comme le conseille avec raison Marignac, se débarrasser d'abord de l'acide silicotungstique en le précipitant par le nitrate mercureux. Le procédé que donne Marignac et qui consiste à ajouter de l'ammoniaque après l'addition du sel mercureux, à chauffer jusqu'à la volatilisation com-

plète de l'alcali et à retraiter par quelques gouttes de nitrate de mercure, est rigoureusement exact, malheureusement il ne peut s'appliquer qu'aux cas très exceptionnels où l'ammoniaque ne précipite pas la base.

L'addition d'ammoniaque se fait ici dans le but de neutraliser l'acide nitrique mis en liberté et dans lequel le silicotungstate mercureux est, suivant Marignac, légèrement soluble. Cette opinion n'est pas tout à fait exacte. Le sel mercureux ne se dissout que parce que l'acide nitrique le transforme petit à petit en sel mercurique excessivement soluble dans l'eau. Cette transformation est fonction de la température, de la concentration de l'acide et du temps pendant lequel on laisse la liqueur en contact avec le précipité. Plus la température est élevée, plus la liqueur est concentrée, et plus on attend avant de filtrer, plus il reste d'acide silicotungstique en solution.

De là la nécessité de se servir d'un nitrate mercureux aussi neutre que possible, d'opérer à froid en liqueur étendue (1 gramme de sel dans 50 centimètres cubes d'eau environ) et de filtrer sitôt le précipité déposé, ce qui n'exige que quelques minutes.

En prenant ces précautions, on a des chiffres qui ne diffèrent en général de la théorie que de 0.2 — 0,3 0/0 et qui ne laissent jamais de doute sur la formule à adopter. La liqueur filtrée est évaporée, et le résidu calciné donne la base qu'on pèse suivant sa nature soit à l'état d'oxyde, soit à l'état de sulfate.

Reste la question en apparence fort simple et en réalité très délicate de la détermination de l'eau. Elle avait pour moi une importance capitale, car c'est l'hydratation qui m'a surtout guidé dans la comparaison des sels entre eux; c'est elle qui permet d'établir des différences nettement tranchées entre métaux de valence différente.

Rien n'est plus simple à première vue que de doser très exactement l'eau dans des corps admirablement cristallisés et qui supportent les plus hautes températures sans se décomposer. Et pourtant on rencontre dans ce dosage de grandes difficultés. La quantité d'eau que renferment les silicotungstates les plus hydratés est très faible, tant est grand le poids moléculaire de l'acide silicotungstique, et une erreur de 0.5 0/0 peut correspondre dans certains cas à près de 2 molécules d'eau. Il faut donc que le dosage soit exact à 0.2 0/0 près, qu'il atteigne par conséquent la dernière limite de la précision analytique. Le grand écueil qu'on rencontre dans ces sortes de dosages est l'état même des cristaux. Quoique très gros en général, ils baignent dans une eau mère presque sirupeuse qui adhère fortement et qu'on a beaucoup de peine à enlever, même en essuyant très soigneusement chacune des faces avec du papier joseph. De plus, les cristaux, quoique très limpides, renferment en plus ou moins grand nombre des cavités remplies de liquide qu'on aperçoit à la loupe. C'est là encore une source d'erreur qu'il ne faut pas perdre de vue. Si l'on ajoute à cela la facile efflorescence de certains sels et la tendance à la déliquescence de certains autres, on comprendra que cette partie de ma tâche a été la plus laborieuse et la plus pénible.

J'ai toujours pris pour chaque dosage un petit nombre de cristaux — deux ou trois, — choisis parmi les plus gros et les plus limpides; ces cristaux étaient écrasés au mortier et roulés dans une feuille de papier joseph jusqu'à disparition de toute trace d'humidité. Ainsi préparés, ils étaient immédiatement pesés. Pour chaque sel j'ai fait au moins deux dosages, parfois un plus grand nombre, quand l'écart dépassait 0.2 0/0 ou qu'il pouvait y avoir doute entre deux formules voisines. J'ai

dosé la perte à deux températures différentes, à 105° (cette perte est indiquée dans les analyses par Aq) et à une température voisine du rouge sombre. Je n'attache aucune espèce d'importance théorique au rapport entre ces deux fractions de l'eau de cristallisation, et j'incline même à croire que dans la plupart de ces sels la perte est une fonction continue de la température, de telle sorte que les chiffres eussent été différents si j'avais chauffé à 100° ou à 110°. Je n'ai introduit cette distinction que pour me conformer à la manière de faire de Marignac, pour permettre la comparaison de mes analyses avec les siennes et avoir un caractère de plus, propre à différencier les sels des métaux des diverses familles. C'est ainsi, par exemple, que les silicotungstates des sesquioxydes perdent tous à 105° 22Aq (rapporté, à 1 molécule d'acide).

L'ACIDE SILICOTUNGSTIQUE COMME RÉACTIF DE LA VALENCE

Si après avoir déterminé l'hydratation, la forme géométrique et les propriétés physiques de tous les sels de l'acide silicotungstique, on les range par groupes, suivant leurs analogies, on s'aperçoit facilement que ces groupes correspondent très exactement aux principales familles des radicaux métalliques. Au point de vue chimique, ces radicaux se distinguent surtout entre eux par leur valence ou, ce qui revient au même, par la formule de leurs oxydes ; or, les silicotungstates des oxydes R_2O, RO, R_2O_3 se différencient entre eux avec la plus grande netteté, et avec quelque habitude, peuvent être reconnues à première vue. Cette propriété, qu'aucune espèce de sels ne possède à ce degré, pas même l'alun, m'a engagé à étudier avec soin et aussi complètement que possible les silicotungstates de tous les oxydes dont la formule n'est pas douteuse. Ils

sont tous venus se ranger dans un petit nombre de types parfois très voisins, mais toujours différents par quelque caractère important et aucune exception ne s'est présentée. Ce premier point établi, j'ai examiné un à un tous les oxydes dont la formule est encore discutable et n'a été admise que par des considérations la plupart du temps parfaitement étrangères à la chimie. Tous aussi ont pu être ramenés sans aucune difficulté à l'un des types précédemment établis. C'est ainsi que le lithium, le thorium, les métaux de la cerite et de l'yttria se sont trouvés rattachés aux métaux alcalino-terreux avec lesquels ils ont d'ailleurs tant d'analogies; c'est ainsi également que le glucinium est venu reprendre parmi les métaux trivalents la place que Berzélius lui avait jadis assignée.

On trouvera plus loin toutes les preuves à l'appui de ces analogies dont l'évidence ne laisse rien à désirer, et qui sont résumées dans un tableau d'ensemble placé à la fin de ce mémoire.

Ce n'est pas à dire que l'acide silicotungstique soit un réactif universel de la valence et qu'il s'applique indistinctement à tous les métaux. En dehors du cas des oxydes facilement oxydables que j'ai déjà signalé, il ne donne point de sels cristallisables avec les métaux monovalents à poids atomique élevé et ne se combine avec aucun des bioxydes connus. Ce sont là, il est vrai, des caractères purement négatifs, mais qui ont cependant leur valeur. Parmi les métaux à valence discutable, un seul, l'uranium, a donné un résultat douteux, mais il importe de remarquer que je n'ai examiné que les sels simples et que l'étude des sels doubles, nombreux et variés, qu'on peut obtenir avec la plus grande facilité, lèverait probablement cette difficulté.

Ce nouveau réactif, propre à indiquer avec une grande sûreté la formule des divers oxydes, ne remplace aucun

des réactifs que nous possédons déjà : il vient s'ajouter à eux et a le grand avantage d'être d'une application infiniment plus générale et par conséquent de décider la question alors même que tous les autres se trouvent en défaut. C'est sous le bénéfice de ces observations que je le recommande vivement aux chimistes.

REMARQUE

Les sels marqués par un astérique sont ceux qui ont été analysés et mesurés par Marignac. J'ai choisi pour beaucoup d'entre eux une autre orientation et calculé pour tous les paramètres que Marignac n'avait pas l'habitude de donner, et sans lesquels les comparaisons deviennent très difficiles.

MÉTAUX MONOVALENTS

Les silicotungstates des métaux monovalents, quelle que soit d'ailleurs la famille à laquelle ces métaux appartiennent, se distinguent par un certain nombre de caractères qui permettent de les reconnaître facilement.

1. Ils ne présentent entre eux aucun isomorphisme. Les éléments les plus voisins, comme K, Rb, Tl, ou bien Na, Ag, donnent des sels absolument différents par leur hydratation et l'ensemble de leurs propriétés chimiques et physiques.

2. Leur solubilité décroît très rapidement en même temps qu'augmente le poids atomique du métal. Cette remarque s'applique aussi bien aux sels neutres qu'aux sels basiques et acides. C'est ainsi que le sel potassique est dix fois moins soluble que le sel sodique; les sels de Ag, Rb, Tl sont à peu près insolubles, le sel de mercure absolument insoluble.

3. Les hydrates des sels basiques neutres ou acides renferment moins d'eau que les sels des métaux bi ou trivalents. Le nombre des molécules de H_2O n'y dépasse, en effet, jamais 20, tandis qu'il est de 24 pour les métaux alcalino-terreux, de 27 pour ceux de la série magnésienne et 31 pour les sels des oxydes R_2O_3.

On peut donc dire avec certitude *que si un oxyde* RO *qui a pour poids moléculaire un chiffre supérieur à 100 ne donne, avec l'acide silicotungstique que des sels très peu solubles ou*

insolubles, ne renfermant pas plus de $20H_2O$, *le radical de cet oxyde est monovalent.*

AMMONIUM

1*. $12TuO_3 . SiO_2 . 2(NH_4)_2O . 2(NH_4)_2O . H_2O, 14Aq$

2*. $12TuO_3 . SiO_2 . 2(NH_4)_2O, 8Aq$.

Tous deux incristallisables, se présentant sous forme de mamelons blancs parfaitement amorphes. Il n'existe pas de sel acide.

SODIUM

3*. $12TuO_3 . SiO_2, 2Na_2O\ 2(Na_2O, H_2O) . 5Aq$.

Cette formule exprime la composition du sel séché à 100°. Il est en effet tout à fait impossible d'extraire les cristaux très petits et indistincts de leur eau mère sirupeuse.

4*. $12TuO_3 . SiO_2, 2Na_2O, 20Aq$.

On obtient ce sel extrêmement efflorescent en cristallisant à la température ordinaire. Il est dimorphe. Lorsqu'on évapore sa solution, il se dépose toujours des cristaux de la forme *A*; si la cristallisation se fait au contraire par refroidissement d'une solution très concentrée, on voit se former après les cristaux *A* des cristaux assez instables de

la forme *B*. Ils disparaissent rapidement, se transformant dans l'hydrate à 13Aq.

A

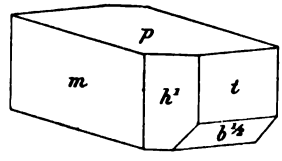


Fig. 1.

Formes observées :

p (001), h^1 (100), m $(1\bar{1}0)$, t (110), $b^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$.

1.0320 : 1 : 0.9092

h^1g^1	(100 010)	88°35′ ;	α = 88°21′
pg^1	(001 010)	93°57′ ;	β = 94°2′
ph^1	(001 100)	93°26′ ;	γ = 93°32′

	Angles.	Calculés.	Mesurés
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*88°20′
th^1	(110 100)	—	*133°16′
tp	(110 001)	—	*95°7′
mp	$(1\bar{1}0\ 001)$	—	*89°40′
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 001)$	—	*125°30′
$b^{1/2}m$	$(\bar{1}\bar{1}1\ \bar{1}10)$	91°9′	91°15′
ph^1	(001 100)	93°26′	93°32′

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'arête ph^1 (001 100) et la bissectrice aiguë négative perpendiculaire à p (001). La forme paraît donc orthorhombique. 2H = 54°. Dispersion assez notable $\rho < \nu$; dispersion in-

clinée faible, mais nettement appréciable. Biréfringence assez forte.

B

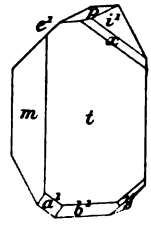


Fig. 2.

Formes observées :

p (001), m $(1\bar{1}0)$, t (110), a^1 $(\bar{1}01)$, e^1 $(0\bar{1}1)$, i^1 (011), b^1 $(\bar{1}\bar{1}2)$, x (121), y $(\bar{1}\bar{2}1)$.

0.8056 : 1 : 1.1221

h^1g^1	(100 010)	88°46′;	$\alpha =$ 88°3
pg^1	(001 010)	92°52′;	$\beta =$ 93°14
ph^1	(001 100)	103°24′;	$\gamma =$ 103°29′

Angles.		Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*103°50
pm	$(001\ 1\bar{1}0)$	98°37′	98°25
pt	(001 110)	102°27′	102°10
a^1p	$(\bar{1}01\ 001)$	116°34′	116°
a^1m	$(\bar{1}01\ \bar{1}10)$	—	*129°
e^1i^1	$(0\bar{1}1\ 011)$	85°	84°40′
e^1m	$(0\bar{1}1\ 1\bar{1}0)$	—	*125°20
e^1t	$(0\bar{1}1\ \bar{1}10)$	—	*108°
i^1t	(011 110)	—	*125°20′

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
b^1t	$(\bar{1}\bar{1}1\ \bar{1}\bar{1}0)$	124°2	124°50′
xp	(121 001)	119°33′	119°
yp	$(\bar{1}\bar{2}1\ 001)$	102°40′	102°46′

Les cristaux sont toujours peu transparents et tellement efflorescents qu'il m'a été impossible d'en étudier les propriétés optiques.

5. $12TuO_2.\ SiO_2,\ 2Na_2O,\ 14Aq$.

Cet hydrate, qui n'a pas été observé par Marignac, se dépose toujours lorsqu'on évapore la solution à 35°. Il n'est stable que dans des limites de température très étroites, aussi ne l'obtient-on que rarement seul. Généralement il est accompagné de l'hydrate précédent ou de l'hydrate à 13Aq. Il se présente sous la forme d'assez gros cristaux tricliniques non efflorescents, assez transparents, mais à faces peu réfléchissantes. Les mesures ne sont cependant pas trop mauvaises, et leur concordance avec le calcul suffisante pour ne laisser aucun doute sur la valeur des éléments cristallographiques.

L'analyse m'a donné :

			Trouvé.	
$12TuO_2SiO_2$	88,32		88,15	
$2Na_2O$	3,85		3,82	
$5H_2O$	2,80	7,83	2,73	7,82
9Aq	5,03		5,02	
	100,00		99,79	

Les cristaux deshydratés se redissolvent dans l'eau sans laisser de résidu.

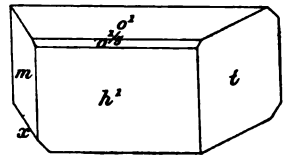


Fig. 3.

Formes observées : $h^1(100)$, $m(1\bar{1}0)$, $t(110)$, $o^1(101)$, $o^{1/5}(501)$, $x(\bar{1}21)$.

Clivage facile suivant $h^1(100)$.

$$1{,}6083 : 1 : 0{,}5542$$

$$h^1g^1(100\ 010) = 82°50'; \ \alpha = 83°34'$$
$$pg^1(001\ 010) = 90°12'; \ \beta = 90°52'$$
$$ph^1(001\ 100) = 95°21'; \ \gamma = 95°22'.$$

Angles.		Calculés.	Observés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	63°50'	—
mh^1	$(1\bar{1}0\ 100)$	—	*127°4'
th^1	$(110\ 100)$	—	*116°46'
to^1	$(110\ 101)$	—	*101°12'
o^1h^1	$(101\ 100)$	—	*113°50'
o^1x	$(101\ \bar{1}21)$	—	*119°40'
$o^{1/5}h^1$	$(101\ 100)$	151°28'	151°20'
mo^1	$(1\bar{1}0\ 101)$	103°26'	103°20'
xh^1	$(\bar{1}21\ \bar{1}00)$	104°45'	104°44'

Le plan des axes optiques est exactement perpendiculaire à $h^1(100)$ et fait avec l'arête $mh^1(1\bar{1}0\ 100)$ un angle de 57°.

La bissectrice aiguë négative est inclinée de 24° sur la normale à h^1 vers l'arête h^1o^1. $2E = 80^v$. Dispersion faible $\rho > v$.

Biréfringence assez forte.

6*. $12TuO_2 . SiO_2, 2Na_2O, 13Aq$.

Ce sel se forme lorsqu'on cristallise à une température supérieure à 40° ou à une température plus basse si l'on ajoute à la solution de l'acide nitrique ou chlorhydrique. C'est un hydrate tres stable se conservant bien à l'air pourvu que la température ne soit pas trop élevée, et donnant des cristaux tricliniques très limpides et très réfléchissants.

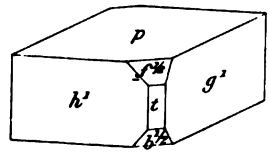


Fig. 4.

Formes observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $l(110)$, $f^{12}(111)$, $b^{12}(\bar{1}\bar{1}1)$.

$$1,0932 : 1 : 0,9102$$

$$*h^1g^1(100\ 010) = 86°30' ;\ \alpha = 86°37'$$

$$*pg^1(001\ 010) = 88°30' ;\ \beta = 88°52'$$

$$ph^1(001\ 100) = 95°22' ;\ \gamma = 95°18'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
pt (001 110)	99°40′	99°40′
$b^{1/2}p$ (111 001)	129°50′	130°
$b^{1/2}p^1$ (111 100)	—	*123°50′
$b^{1/2}g^1$ (111 010)	—	*122°30′
$b^{1/2}p$ ($\bar{1}\bar{1}1$ 001)	127°39′	127°30′
$b^{1/2}h^1$($\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}00$)	116°57′	116°55′
$b^{1/2}g^1$ ($\bar{1}\bar{1}1$ $0\bar{1}0$)	125°48′	125°50′

La bissectrice aiguë positive fait avec les normales aux faces p(001), h^1(100) et g^1(010) des angles de 2°44′, 91° et 82° 2H = 94°. Dispersion faible. Biréfringence assez forte.

7*. $12TuO_3$, SiO_2, Na_2O, H_2O, 16Aq.

On obtient facilement ce sel acide en ajoutant à la solution du sel neutre, soit un excès d'acide silicotungstique, soit plus simplement, un peu d'acide sulfurique et cristal lisant par évaporation à 25° — 30°.

Il donne de très beaux cristaux tricliniques parfaitement limpides et très réfléchissants. Les mesures de Marignac concordent mal avec le calcul, je donne les nombres que j'ai obtenus et qui sont beaucoup plus satisfaisants.

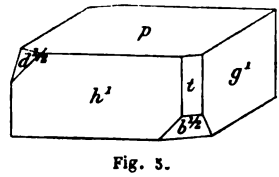


Fig. 5.

Formes observées : p(001), h^1(100), g^1(010, t(110), $d^{1/2}$(111), $b^{1/2}$($\bar{1}\bar{1}1$).

Clivage suivant g^1(010).

1,0748 : 1 : 0,9521.

$h^1g^1(100\ 010) = *85°10'$; $\alpha = 85°17'$
$pg^1(001\ 010) = *88°36'$; $\beta = 89°6'$
$ph^1(001\ 100) = *95°56'$; $\gamma = 95°50'$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
th^1 $(1\bar{1}0\ 100)$	130°30'	130°30'
$b^{1/2}p$ $(\bar{1}\bar{1}1\ 001)$	—	*126°50'
$b^{1/2}g^1$ $(\bar{1}\bar{1}1\ 010)$	—	*125°30'
$b^{1/2}h^1(\bar{1}\bar{1}1\ 100)$	117°	117°
$d^{1/2}p$ $(\bar{1}11\ 001)$	129°33'	129°30'
$d^{1/2}g^1$ $(\bar{1}11\ 010)$	126°51'	127°

Cette forme présente une particularité intéressante qui a été signalée par Marignac et que nous retrouverons dans un grand nombre d'autres silicotungstates. Elle est identique à la forme du sel neutre à 13Aq. Il suffit de jeter un coup d'œil sur les figures 4 et 5 et de parcourir les tableaux des angles, pour voir que les deux sortes de cristaux ne se distinguent guère que par un clivage et une face $d^{1/2}(1\bar{1}1)$ qui existe dans les uns et ne se rencontre pas dans les autres.

En revanche, dans le sel acide les propriétés optiques sont fort différentes. Le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'arête $ph^1(001\ 100)$ et la bissectrice aiguë positive fait un angle de 4°16' avec l'axe vertical dans l'angle aigu γ. Dispersion assez forte, $2H_a = 54°$. Dispersion croisée et inclinée remarquablement nettes. Biréfringence assez forte.

8*. $3[12TuO_3.\ SiO_2,\ 2Na_2O],\ 4NO_3Na,\ 45Aq$.

Ce curieux sel double se prépare très facilement en traitant par l'acide nitrique le silicotungstate basique de

sodium et évaporant la solution à la température ordinaire, ou bien en ajoutant à la solution du silicotungstate neutre de l'azotate de soude et un peu d'acide nitrique. On cristallise également par évaporation vers 20°. On obtient ainsi de très gros cristaux tricliniques toujours maclés qui se conservent très bien à l'air et qui par la calcination dégagent des vapeurs nitreuses.

Les cristaux mesurés par Marignac ne présentaient de faces que dans la zone prismatique et ne permettaient pas la détermination du second paramètre; j'ai eu plusieurs fois des individus possédant les faces $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$ et $d^{1/2}(1\bar{1}1)$ généralement très nettes, la dernière surtout donnant de très bonnes images. Mes mesures étant frès satisfaisantes je les ai prises pour base du calcul.

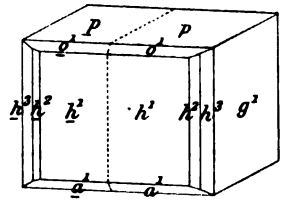


Fig. 6.

Faces observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $g^1(010)$, $^3h(2\bar{1}0)$, $h^3(210)$ $h^2(310)$, $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$, $d^{1/2}(1\bar{1}1)$.

Cette dernière très rare et très petite.

Clivage parfait $g^1(010)$, facile $h^1(100)$.

1,0057 : 1 : 0,8562.

$h^1g^1(100\ 010) =$ 90°46′; $\alpha = 91°6'$
$pg^1\ (001\ 010) =$ *89°54′; $\beta = 89°35'$
$ph^1\ (001\ 100) =$ *90°40′; $\gamma = 90°20'$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
h^3g^1 $(\bar{2}10\ 010)$	117°12′	117°24′
$^3hg^1$ $(2\bar{1}0\ 010)$	116°6′	116°10′
h^2g^1 $(310\ 010)$	109°21′	109°18′
o^1h^1 $(101\ 100)$	130°57′	130°50′
a^1h^1 $(\bar{1}01\ \bar{1}00)$	129°22′	—
a^1p $(\bar{1}01\ 001)$	139°58′	140°
$d^{1/2}p$ $(1\bar{1}1\ 001)$	—	*130°20′
$d^{1/2}h^1$ $(1\bar{1}1\ 100)$	—	*122°40′
$d^{1/2}o^1$ $(1\bar{1}1\ 101)$	146°56′	147°5′
$d^{1/2\,3}h$ $(1\bar{1}1\ 210)$	136°52′	137°4′

Macle par hémitropie autour d'une normale à $g^1(010)$.
Dans la macle :

$p\underline{p}$ $(001\ \underline{001})$	179°48′	—
$h^1\underline{h}^1(100\ \underline{100})$	—	*178°28′

Les cristaux ne sont pas suffisamment transparents pour se prêter à des déterminations optiques précises. J'ai pu constater pourtant que le plan des axes était très approximativement perpendiculaire à l'arête $ph^1(001\ 100)$ et la bissectrice aiguë positive presque normale à $p(001)2E=66°20'$. Dispersion faible avec $\rho > v$. Biréfringence assez forte.

POTASSIUM

9*. $12TuO_2.\ SiO_2,\ 2K_2O,\ 2(K_2OH_2O),\ 12Aq.$

C'est un sel relativement peu soluble puisqu'il exige à 18° environ 10 parties d'eau pour se dissoudre. Il se dépose par évaporation ou par refroidissement en cristaux indistincts que Marignac n'a pu mesurer. Malgré toutes mes tentatives et les essais les plus variés, je n'ai pas été plus heureux que lui.

10*. $12TuO_3 . SiO_2, 2K_2O, 18Aq$.

Quelle que soit la température à laquelle on cristallise, c'est toujours cet hydrate qu'on obtient en cristaux hexagonaux parfois assez gros, excessivement efflorescents. Ils perdent à l'air 12Aq (trouvé 6,08 0/0, théorie 6,13 0/0). A 105° ils perdent toute leur eau sans perdre la faculté de se redissoudre intégralement. Ce sel est un des moins solubles parmi les silicotungstates neutres, il se dissout en effet vers 20°, dans plus de trois fois son poids d'eau.

On n'observe jamais que le prisme et la pyramide.

1 : 0,5500

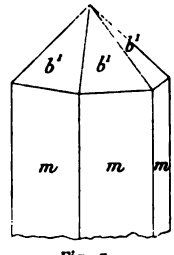


Fig. 7.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
b^1b^1 $(\bar{1}101\ 0111)$	—	*144°46′
b^1m $(01\bar{1}1\ 01\bar{1}0)$	127°15′	127°20′.

Ce sel est très remarquable, car il présente les phénomènes tout à fait réguliers du pouvoir rotatoire. Jamais je je n'y ai observé la moindre anomalie optique, la moindre trace de rayon elliptique. Tout se passe comme dans les plus beaux échantillons de quartz.

Tous les cristaux sans exception sont dextrogyres, et deux lames bien normales à l'axe m'ont donné $\alpha_D = 14°,4$.

C'est là encore un exemple à ajouter à beaucoup d'autres d'un corps déviant le plan de polarisation et ne présentant aucune apparence de dissymétrie cristalline.

11. $12TuO_3 . SiO_2, 2K_2O, 15Aq$.

Cet hydrate se forme lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à la solution du sel précédent et qu'on évapore à une température supérieure à 30°. Si la quantité d'acide est très considérable, un tiers du volume de la solution par exemple, on peut cristalliser même à la température ordinaire. Les cristaux se présentent sous forme de larges tables clinorhombiques qui atteignent souvent plus de deux centimètres de côté, et sont toujours maclées par hemitropie autour d'une normale à *p*(001). Ce n'est que parmi les cristaux les plus minces qu'on trouve quelquefois des individus simples. Généralement les cristaux sont accolés en plus ou moins grand nombre suivant g^1(010) et présentent alors une série de dentelures très caractéristiques (*fig. 9*). Plus rarement ils ont la forme de la figure 8.

L'analyse m'a donné :

			I	II	III	
$12TuO_3 SiO_2$	85,92		85,87	85,84		
$2K_2O$	5,68		5,87	5,71		
$3H_2O$	1,88	8,40			1,84	8,49
12Aq	6,52		6,31		6,65	
	100,00					

On voit que cet hydrate, quoique renfermant moins d'eau que le précédent, se comporte tout autrement lorsqu'on le chauffe, et retient $3H_2O$ à 105°. Une fois deshydraté il se

redissout d'ailleurs intégralement dans l'eau comme le sel à 18Aq.

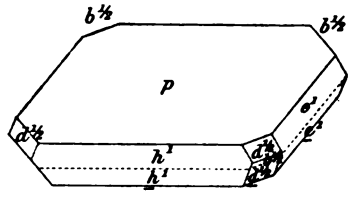


Fig. 8.

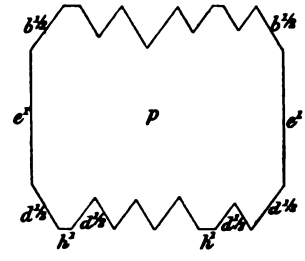


Fig. 9.

Formes observées : $p(001)$, $h^1(100)$, $e^1(011)$, $d^{1/2}(111)$, $b^{1/2}(\bar{1}11)$.

$$1{,}4715 : 1 : 1{,}9939;\ \gamma = 77°6'.$$

Angles.		Calculés.	Mesurés.
—		—	—
ph^1	(001 100)	—	*102°54′
pe^1	(001 011)	117°14′	117°20′
h^1e^1	(100 011)	95°59′	96°
$pb^{1/2}$	$(001\ \bar{1}\bar{1}1)$	106°32′	106°40′
$b^{1/2}b^{1/2}$	$(\bar{1}\bar{1}1\ \bar{1}11)$	75°6′	—
$pd^{1/2}$	(001 111)	—	*119°
$d^{1/2}d^{1/2}$	$(1\bar{1}1\ 111)$	—	*87°20′
$d^{1/2}e^1$	(111 011)	149°52′	150°4′

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. La bissectrice négative probablement obtuse fait avec l'axe vertical dans l'angle aigu γ un angle de 5°50′. 2H = 120°. Dispersion très faible. Biréfringence peu forte.

12*. $2(12TuO_2.\ SiO_2),\ 3K_2O,\ H_2O,\ 29Aq$.

On ne parvient pas à obtenir le sel monobasique analogue à celui de soude. En ajoutant à la solution du sel neutre, de l'acide sulfurique et en évaporant vers 30°-40° il ne se dépose que le sel sesquipotassique qui se précipite à l'état de poudre cristalline, si la quantité d'acide sulfurique est par trop grande. Ce sel se présente en cristaux clinorhombiques parfois assez gros, très troubles, le plus souvent même tout à fait opaques.

Ils sont presque toujours maclés suivant une double loi, d'abord par hemitropie autour d'une normale à $h^1(100)$, puis par pénétration par une rotation de 180° autour de l'axe binaire *(fig. 11)*. Très rarement on trouve des individus simples *(fig. 10)*. Malgré l'aspect brillant des cristaux, les faces sont peu planes, la face $g^1(010)$ striée parallèlement à l'arête $g^1a^1(010\ \bar{1}01)$. Seule la zone $g^1o^1(010\ 101)$ présente des facettes très nettes.

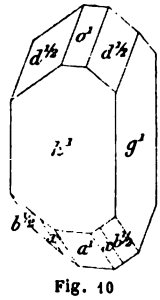


Fig. 10

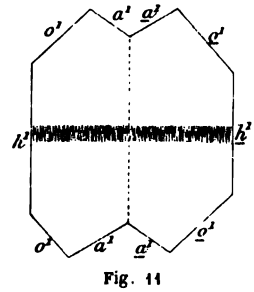


Fig. 11

Faces observées : $h^1(100)$, $g^1(010)$, $o^1(101)$, $a^1(\bar{1}01)$, $d^{1/2}(111)$, $b^{1/2}(\bar{1}11)$, $x(\bar{3}23)$.

$$1{,}2148 : 1 : 0{,}8489;\ \gamma = 77°44'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
h^1o^1 (100 101)	133°	133°10′
h^1a^1 ($\bar{1}$00 $\bar{1}$01)	116°28′	116°40′
$d^{1/2}d^{1/2}$($1\bar{1}1$ 111)	—	*116°20′
$b^{1/2}b^{1/2}$($\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}11$)	105°33′	105°20′
$b^{1/2}d^{1/2}$($\bar{1}11$ 111)	—	*123°48′
$d^{1/2}b^{1/2}$($1\bar{1}1$ $\bar{1}11$)	—	*85°18′
g^1x (010 $\bar{3}$23)	116°55′	116°30′ env.

Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie. Bissectrice aiguë négative faisant un angle de 34° avec l'axe vertical dans l'angle aigu γ. 2E = 61°36′. Dispersion assez forte avec $\rho > v$. Biréfringence moyenne.

RUBIDIUM

13. $2(12TuO_3 . SiO_2)$, $3Rb_2O$, H_2O. 22Aq.

Lorsqu'on sature une molécule d'acide silicotungstique par deux molécules de carbonate de rubidium, on obtient un précipité blanc gélatineux passant à travers tous les filtres. Il se dépose cependant à la longue et peut être lavé par décantation. Séché à l'air il a la formule ci-dessus, et se présente sous la forme d'une poudre blanche extrêmement ténue, sans aucune apparence de cristallisation. La liqueur dans laquelle le précipité s'est formé retient en dissolution un sel basique également incristallisable, et qu'il n'est pas possible d'avoir à l'état pur.

Si l'on emploie le nitrate de rubidium au lieu de carbonate et si après avoir évaporé à sec au bain-marie pour chasser l'acide nitrique, on reprend par l'eau, c'est encore le même sel acide qui se forme.

L'analyse m'a donné :

			Trouvé.	
$2[12TuO_3 . SiO_2]$	85,38		85,27	
$3Rb_2O$	8,40		8,52	
$8H_2O$	2,17	6,22	2,14	6,31
15Aq	4,05		4,17	
	100,00		100,10	

14. $12TuO_3, SiO_2 . Rb_2O, H_2O, 5Aq$.

On obtient ce sel en traitant le sel précédent par de l'acide nitrique et lavant par décantation d'abord avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide nitrique puis avec de l'eau pure. Il est également infiltrable, mais se dépose un peu mieux et peut être lavé plus facilement. Il ressemble d'ailleurs beaucoup au sel précédent, et ne présente aucun indice de cristallisation.

Séché à l'air, il m'a donné :

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	90,61		90,51	
Rb_2O	5,95		6,07	
H_2O	0,58	3,44	0,69	3.58
5Aq	2,86		2,89	
	100,00		100,16	

THALLIUM

15. $12TuO_3 . SiO_2, Tl_2O, H_2O, 9Aq$.

Le thallium se comporte à l'égard de l'acide silicotungstique comme le rubidium. Il ne donne pas de sel neutre, mais un sel acide qui se précipite et un sel basique qui reste en solution.

La différence consiste seulement en ce que le thallium donne le sel monobasique, même sans addition d'acide nitrique. Il est du reste très difficile de l'avoir pur, car il se dépose beaucoup moins bien que le sel rubidique, et est par conséquent toujours souillé d'un peu du sel basique resté dans la liqueur.

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	82.91		82,66	
Tl_2O	12,37		12,62	
H_2O	0,52	4,72	0,13	4,88
9Aq	4,20		4,45	
	100,00		100,16	

ARGENT

16*. $12TuO_3$, SiO_2. $2Ag_2O$, 9Aq.

C'est un sel extrêmement peu soluble surtout à froid, un peu plus soluble dans une liqueur acidulée par l'acide nitrique. Même en cristallisant par évaporation à 40-50° dans une liqueur acide on ne parvient pas à obtenir des cristaux mesurables. Le sel perd 4Aq à 105°.

MERCURE

17*. $12TuO_3$, SiO_2, $4Hg_2O$, 5Aq.

C'est le composé complètement insoluble dans l'eau qui sert à précipiter l'acide silicotungstique. Marignac ne l'a analysé que séché à 100°, croyant sans doute qu'à la température ordinaire il ne formait pas d'hydrate défini. En réalité, ce précipité constitue une poudre cristalline com-

posée de lamelles rhomboïdales agissant fortement sur la lumière polarisée et éteignant suivant la diagonale.

Lorsque la précipitation se fait à très basse température, le précipité est blanc, très volumineux et d'apparence caséeuse. C'est un hydrate supérieur très instable et qui ne tarde pas à se transformer en une poudre jaune pâle, très dense. A chaud c'est l'hydrate jaune qui se forme dès les premiers moments. Cette transformation peut être facilement suivie au microscope surtout lorsque les solutions sont un peu étendues. On voit alors les gros flocons blancs par réflexion et bruns par transparence, se contracter petit à petit et donner naissance à des cristaux très nets de l'hydrate inférieur.

Le silicotungstate mercureux est insoluble dans l'acide nitrique étendu; il s'y dissout cependant au bout de quelque temps, et si l'acide est un peu concentré et la liqueur chaude, il peut même s'y dissoudre en grande quantité. Cela tient à ce qu'au contact de l'acide nitrique, l'oxyde mercureux s'oxyde petit à petit, et que le silicotungstate mercurique est un sel excessivement soluble, comme nous le verrons plus loin.

L'analyse a été faite d'une manière très simple. Le sel a été chauffé à 105°, température à laquelle il se deshydrate complètement. Il a été ensuite chauffé au rouge, ce qui a donné le mercure par perte et l'acide par pesée.

		Trouvé.
$12TuO_3, SiO_2$	61,85	61,92
$4H_2O$	36,19	36.21
5Aq	1,96	1,87
	100,00	100,00

MÉTAUX BIVALENTS

Il n'existe aucun hydrate commun à tous les métaux bivalents. Si l'on range les silicotungstates de ces métaux d'après leurs analogies chimique et physique, on retombe sur les familles depuis longtemps admises dans la classification des éléments. On peut dire cependant d'une façon générale *qu'aucun métal bivalent ne donne d'hydrate ayant plus de 29 molécules d'eau.*

A. — MÉTAUX ALCALINO TERREUX

Les sels de ces métaux sont caractérisés par deux hydrates à 16 Aq et 24 Aq, qui existent tous les deux dans le sel de baryum, dont le premier se rencontre dans le sel de strontium et le second dans les sels de calcium et de lithium.

C'est pour cette raison que je range le lithium parmi les métaux bivalents. Il est vrai que le silicotungstate lithique forme un autre hydrate dont la forme cristalline est extrêmement voisine de celle du silicotungstate sodique, mais les deux sels n'ont pas la même hydratation et leur apparent isomorphisme rentre dans la catégorie de ces analogies géométriques singulières très fréquentes dans la série des silicotungstates. C'est ainsi que nous avons constaté l'isomorphisme des sels neutre et acide de soude, c'est ainsi, encore, que nous verrons la parfaite identité des formes de tous les hydrates à 24, 27 et 29 molécules d'eau, quelle que soit la famille à laquelle appartient la base. A ces ressemblances inattendues il faut ajouter encore l'isomorphisme de l'un des hydrates de

l'acide silicotungstique avec les hydrates à 24 Aq des sels alcalino-terreux, isomorphisme qui avait déjà frappé Marignac.

Nous sommes tellement habitués à ranger le lithium parmi les alcalis, qu'il pourra paraître bien audacieux d'en faire une base alcalino terreuse à l'occasion du seul fait de l'isomorphisme de son silicotungstate. Mais en considérant les choses de plus près, on s'aperçoit bien vite que les quelques arguments donnés en faveur de la monovalence du lithium sont très insuffisants, et que l'ensemble de tout ce que nous connaissons jusqu'ici tend à le rapprocher non du magnésium, comme on l'a dit quelquefois, mais du calcium.

Sans doute le lithium est une base puissante comparable, sous le rapport de l'énergie de son affinité, à la soude ou à la potasse. Mais puissance et énergie chimiques sont des conceptions un peu vagues et en tous cas essentiellement relatives. Si pour les préciser un peu on s'adresse à la termochimie, on n'y trouve malheureusement que fort peu de données, mais le peu qu'il y a indique très nettement que le lithium est très éloigné du potassium et est plus rapproché du calcium et du strontium que du sodium. Sans doute aussi le lithium est un métal léger, c'est même de beaucoup le plus léger des métaux, mais rien ne démontre que la faible densité soit un caractère exclusif des métaux alcalins. Le glucinium, qui a une densité de 2,00, par conséquent très peu supérieure à la densité du caesium (1,88), n'est ni alcalin, ni monovalent, il est trivalent comme j'essaierai de le montrer plus loin. D'autre part, des métaux qui, comme le thallium et l'argent, jouent dans la plupart de leurs combinaisons le rôle de métaux alcalins, ont une densité extrêmement élevée.

Il ne reste donc plus que la chaleur spécifique qui ne va

pas avec la loi de Dulong et Petit, si le poids atomique Li = 14. Mais la loi de Dulong et Petit est une formule purement empirique qui a été plus d'une fois déjà prise en défaut, et à laquelle on attache de moins en moins d'importance. En tout état de cause en l'admettant même comme approximativement vraie, on n'est en droit de l'invoquer qu'à la toute dernière extrémité, lorsque nous n'avons pour nous décider aucune raison d'ordre chimique. Dans le cas qui nous occupe ces raisons abondent, raisons qui me paraissent décisives et péremptoires. La première c'est que la lithine ne remplace pas les métaux alcalins et plus généralement les métaux monovalents dans leurs combinaisons, elle fait, au contraire, avec eux très facilement des sels doubles. Ce n'est que très exceptionnellement qu'elle donne des sels plus ou moins isomorphes avec les sels correspondants de soude, car on ne peut guère citer que le chlorure, l'azotate anhydre et l'hyposulfate. La seconde raison, plus importante encore, c'est que la plupart des réactions les plus simples, les plus caractéristiques du métal, de l'oxyde ou des sels ne ressemblent nullement aux réactions des métaux alcalins et se rapprochent d'un façon frappante de celle des métaux alcalino terreux.

L'avidité du métal pour l'azote, l'impossibilité de réduire l'hydroxyde par les métaux qui, comme le fer, réduisent si facilement la soude et la potasse, la très faible solubilité de cet hydroxyde dans l'eau et l'alcool; la non-existence d'un bicarbonate et l'instabilité du sulfate acide, la facile décomposition de l'azotate qui donne l'oxyde par calcination, la faible solubilité de cet azotate dans l'acide nitrique et sa grande solubilité dans l'alcool; l'insolubilité presque complète du carbonate qui est toujours anhydre, sa décomposition partielle à haute température, l'insolubilité du

fluorure, du phosphate, du silicate, ce dernier cristallisant sous la forme de l'hypersthène, ne sont-ce pas là les caractères propres des métaux bivalents du groupe alcalino terreux?

L'isomorphisme du silicotungstate lithique avec ceux du baryum et du calcium, loin d'être un fait isolé, vient donc simplement ajouter un argument nouveau, aux arguments nombreux que je viens de rappeler et qui militent en faveur de la bivalence du lithium. Je sais bien qu'en adoptant cette façon de voir on rend la classification périodique de M. Mendeléeff impossible, car le lithium aurait le poids atomique de l'azote et que deux corps ne peuvent y avoir le même poids. Mais j'avoue me préoccuper fort peu du sort, très compromis du reste en ces derniers temps, du système périodique. J'estime que nous n'avons pas à nous renfermer dans un cadre préparé à l'avance, qu'il nous faut étudier aussi exactement que possible les analogies et les différences des corps que nous observons, sans nous inquiéter de telle ou telle classification, si ingénieuse soit-elle.

Les silicotungstates des quatre métaux alcalino terreux peuvent être rangés dans le schema suivant dans lequel l'hydrate commun à ces métaux isomorphes entre eux, aussi bien géométriquement qu'optiquement, est inscrit dans le sens vertical, tandis que les hydrates particuliers à chacun d'eux sont inscrits dans le sens horizontal.

$\overset{24\ Aq}{\overline{}}$	$\overset{16\ Aq}{\overline{}}$
Ba	Ba
Li 14 Aq	Sr 17 Aq, 23 Aq, 27 Aq
Ca 18 Aq 27 Aq.	

On voit ainsi que les quatre métaux forment deux groupes reliés entre eux par le baryum, sans qu'il y ait

analogie directe entre Li et Ca d'une part et Sr de l'autre. Je n'oserai pourtant pas affirmer qu'il en soit réellement ainsi et que l'hydrate à 24 Aq n'existe pas pour le sel strontique. Il se peut que cet hydrate, certainement très instable, puisse être obtenu dans certaines conditions d'acidité et de température. Tout ce que je puis dire, c'est que je n'ai pu le produire malgré de nombreuses tentatives.

On pourrait croire que le calcium et le strontium se rapprochent par leur hydrate supérieur, qui non seulement a dans les deux cas le même nombre de molécules d'eau, mais encore présente des formes géométriques absolument identiques. Il n'en est rien pourtant, et nous rencontrons là une particularité remarquable de l'histoire des silicotungstates qui rend leur étude si intéressante au point de vue de la détermination de la valence des éléments.

Le sel de calcium est pseudorhomboédrique, extrêmement peu biréfringent et *positif;* le sel de strontium est rhomboédrique, d'une biréfringence moyenne et *négatif*. C'est là leur seule différence qui paraîtrait de peu d'importance si on les examinait isolément, et n'empêcherait pas de les considérer comme isomorphes. Considérés dans l'ensemble des silicotungstates bivalents, ces deux sels nous apparaissent comme n'appartenant plus, à proprement parler, au groupe alcalino terreux. Ce sont des chaînons intermédiaires qui rattachent ce groupe aux deux groupes voisins : celui des terres de la cerite et celui des métaux magnésiens, comme nous verrons plus loin le sel de didyme à 26 Aq former un terme de passage aux terres de l'yttria.

Le sel basique qui s'obtient, comme celui de calcium, par simple addition de carbonate au sel neutre, est un sel excessivement soluble qui se présente sous forme d'une masse cristalline baignant dans une liqueur visqueuse dont il est impossible de la débarrasser. L'analyse n'offre dans ces conditions aucun intérêt.

18. 12 TuO_3. $SiO_2$2LiO, 24 Aq.

La solution aqueuse dépose toujours cet hydrate en cristaux rhomboédriques, parfois assez gros quelle que soit la température de l'évaporation. C'est un sel excessivement soluble et qui cristallise d'une liqueur presque sirupeuse.

			Trouvé.	
12 TuO_3 SiO_2	85,25		84,88	
2LiO	1,80		1,88	
$5H_2O$	2,70	12,95	2,88	13,00
19 Aq	10,25		10,12	
	100,00		99,76	

La forme cristalline des silicotungstates alcalino terreux à 24 Aq est identique à celle de l'acide silicotungstique à 24 Aq et leurs propriétés optiques sont les mêmes.

Le sel lithique ayant à peu près la même solubilité que l acide, j'en ai profité pour essayer de les faire cristalliser ensemble. Ils cristallisent en effet en toutes proportions.

Un mélange renfermant 20 grammes de sel lithique et 10 grammes d'acide a déposé des cristaux renfermant

76,72 0/0 de $12\,TuO_3.\,SiO_2,\,2LiO,\,24\,Aq$
23,28 0/0 de $12\,TuO_3.\,SiO_2,\,2H_2O,\,24\,Aq$.

L'analyse m'a donné

		Trouvé.	
$12\,TuO_3.\,SiO_2$	85,39	85,46	
LiO	1,38	1,38	
Aq	13,23	13,16	par différence.
	100,00	100,00	

Je ferai remarquer, en passant, que ce fait si curieux et si contraire aux idées admises en matière d'isomorphisme, de la cristallisation simultanée d'un acide et d'un sel, confirme très nettement l'opinion que j'ai depuis longtemps émise. *Les corps pour cristalliser ensemble n'ont pas besoin d'avoir des analogies chimiques, il leur suffit d'avoir un réseau identique.*

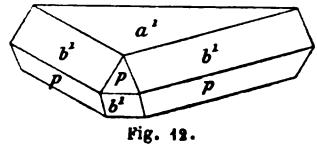


Fig. 12.

1 : 2.6186

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°18′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°24′	69°30′
b^1a^1	$(01\bar{1}2\ 0001)$	123°28′	123°32′
b^1b^1	$(01\bar{1}2\ 1\bar{1}02)$	87°30′	87°30′

Clivage facile suivant la base. Uniaxe négatif. Biréfringence assez forte.

19. $12\,TuO_3 . SiO_2 . 2\,LiO, 14\,Aq$.

Pour obtenir cet hydrate il faut ajouter à la solution du précédent environ la moitié de son volume d'acide nitrique et cristalliser à 40°-45°. Il se dépose ainsi des cristaux tricliniques très nets, très limpides, mais qu'il est impossible de sortir de l'eau mère sans qu'ils deviennent au bout de quelques instants complètement troubles. Cette transformation se produit d'ailleurs sans perte de poids; les cristaux se fendillent et se brisent au moindre choc, de sorte qu'on a beaucoup de peine à les mesurer. Les faces restent cependant, pendant quelque temps du moins, assez réfléchissantes à la condition de décanter l'eau mère et de laisser les cristaux sécher à la température à laquelle ils se sont formés.

			Trouvé.	
$12\,TuO_3 . SiO_2$	90,06		90,04	
$2\,Li_2O$	1,90		1,69	
$6\,H_2O$	3,48	8,04	3,64	8,13
$8\,Aq$	4,56		4,49	
	100,00		99,82	

La forme des cristaux est exactement celle du silicotungstate sodique neutre à 13 Aq (fig. 4).

Faces observées :

$$p(001)\ h^1(100)\ g^1(010)\ /^{1/2}(111)\ b^{1/2}(\bar{1}\bar{1}1)$$

$$1.\ 1642 : 1 : 0,9681.$$

h^1g^1	(100 010)	*86°26′ ; $\alpha = 86°26'$
pg^1	(001 010)	*89°44′ ; $\beta = 90°$
h^1p	(100 001)	*94°20′ ; $\gamma = 94°20'$.

Angles.		Calculés.	Mesurés.
$pf^{1/2}$	(001 111)	130°36′	—
$g^1f^{1/2}$	(010 111)	124° 2′	—
$h^1f^{1/2}$	(100 111)	121°26′	—
$f^{1/2}b^{1/2}$	(111 11$\bar{1}$)	102° 6′	102°16′
$b^{1/2}p$	($\bar{1}\bar{1}$1 001)	—	*127°18′
$b^{1/2}g^1$	($\bar{1}\bar{1}$1 0$\bar{1}$0)	—	*126°20′
$b^{1/2}h^1$	($\bar{1}\bar{1}$1 $\bar{1}$00)	116°41′	116°40′

Il est extrêmement difficile d'étudier avec quelque précision les propriétés optiques de ces cristaux. J'ai pu voir cependant que le plan des axes faisait un angle de 79° environ avec l'arête ph^1 (001 100), que la bissectrice positive était assez fortement inclinée sur cette même arête et que les axes autour de la bissectrice positive donnaient 2H = 100° environ. La biréfringence est assez faible, faible aussi la dispersion. Ce sont donc en somme des propriétés optiques fort voisines du sel sodique à 13 Aq.

CALCIUM

Le sel neutre décompose encore le carbonate calcique ; mais la solution se prend par l'évaporation en une masse confusément cristalline, sans qu'on puisse à aucun moment séparer le sel de son eau mère. Il est beaucoup plus soluble que le sel neutre.

20*. $12TuO_3$. SiO_2, 2CaO, 27Aq.

C'est l'hydrate qui se dépose toujours à la température ordinaire sous forme de gros rhomboèdres basés, c'est lui

que Marignac a eu entre les mains et auquel il n'a attribué que 24Aq. Son erreur est du reste beaucoup plus théorique qu'analytique; il a trouvé l'angle du rhomboèdre très voisin de celui du silicotungstate barytique à 24 Aq, et sous l'influence des idées alors régnantes, il a admis sans hésiter l'isomorphisme chimique des deux sels. Son analyse lui avait donné pourtant 13,40 0/0 d'eau au lieu de 12,75 exigé par la théorie, écart considérable et qui n'existe dans aucune de ses autres analyses de silicotungstates cristallisés.

Il est vrai que son chiffre est encore trop bas, la théorie pour 27 Aq donnant 14,12 0/0, il est exactement la moyenne entre les deux. Peut-être a-t-il analysé un mélange des deux hydrates, peut-être aussi n'a-t-il pas chassé la dernière molécule d'eau qui dans ce sel ne s'en va qu'à une température relativement élevée. Ce qui est certain c'est que les cristaux qu'il a mesurés appartenaient à l'hydrate à 27 Aq, car il dit expressément qu'il n'a observé que la base et le rhomboèdre $p\,(1\bar{1}01)$; or dans l'hydrate à 24Aq c'est toujours le rhomboèdre $b^1(1\bar{1}02)$ qui domine. J'ai analysé des cristaux très nets provenant de deux cristallisations différentes et obtenu des chiffres très concordants.

			Trouvé. I		Trouvé. II
$12TuO_3.\ SiO_2$	82,63		82,87		82,72
$2CaO$	3,25		3,19		3,36
$8H_2O$	4,18	14.12	4,37	14,09	14,13
19A9	9,94		9,72		
	100,00		100,15		100,11

Les cristaux déshydratés, lorsqu'ils n'ont pas été chauffés trop longtemps, se redissolvent intégralement dans l'eau.

1 : 2,6419.

	Angles.	Calculés.	Mesures.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°9′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°14′	69°8′

Uniaxe positif extrêmement peu biréfringent.

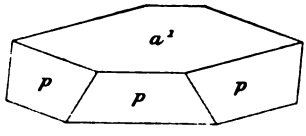


Fig. 13.

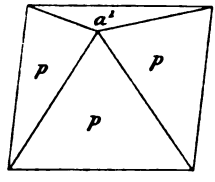


Fig. 14.

En lumière convergente on voit une croix noire sur un fond bleu ou violet comme dans certains cristaux d'apophyllite. Quoique la croix soit très régulière et ne présente aucune dislocation, il est facile de se convaincre que les cristaux sont, en réalité, pseudo-symétriques. En effet, lorsqu'on les cristallise à très basse température, au-dessous de 10°, ils sont au sortir de l'eau mère, nettement biaxes et montrent toutes les anomalies habituelles des pseudo-rhomboèdres. Mais cet état ne dure qu'un petit nombre de minutes, on les voit se fendiller parallèlement à la base sans cesser d'être transparents, et revenir bientôt à l'unaxie normale. Ce sont là identiquement les mêmes phénomènes que ceux que nous verrons plus loin dans les silicotungstates des métaux de la cérite, à cela près que dans ces derniers le réseau vrai qui est clinorhombique, est beaucoup plus stable et peut être facilement obtenu.

Il n'est donc pas douteux que la symétrie vraie du sel calcique à 27Aq est binaire et sa forme très voisine de celle de la figure 22.

21. $12TuO_3 . SiO_2, 2CaO, 24Aq$.

On peut obtenir cet hydrate en cristallisant à 45°-50°, mais le sel étant extrêmement soluble et sa solubilité augmentant beaucoup avec la température, il vaut mieux ajouter à la solution un peu d'acide nitrique, et évaporer sur l'acide sulfurique à la température ordinaire. Si la quantité d'acide est suffisante on obtient l'hydrate à 24 Aq même à 15°.

				Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	83,94			—	
$2CaO$	3,31			—	
$7H_2O$	3,66	12,75		3,48	12,88
$17Aq$	9,09			7,40	
	100,00				

Les cristaux sont généralement très nets et très limpides (fig. 12). On y rencontre toujours comme dans tous les silicotungstates à 24 Aq la base et les deux rhomboèdres p b^1, ce dernier plus développé que le premier.

1 : 2,5045

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°10′	—
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	109° 5′	109°
b^1b^1	$(01\bar{1}2\ 1\bar{1}02)$	89°10′	89° 8′
b^1a^1	$(0112\ 0001)$	—	*124°40′

Uniaxe négatif. Biréfringence assez notable.

22. $12TuO_3 . SiO_2, 2CaO, 18Aq$.

Si à la solution du sel précédent on ajoute un peu plus

d'acide nitrique et qu'on évapore vers 30° on voit se déposer des cristaux tabulaires assez grands, mais généralement minces. Leur analyse m'a donné :

			Trouvé.	
$12TuO_3.SiO_2$	86,71		86,66	
$2CaO$	3,41		3,62	
$8H_2O$	4,40	9,88	4,38	9,91
$10Aq$	5,48		5,53	
	100,00		100,19	

Les cristaux sont tricliniques et toujours maclés par hémitropie, autour d'une normale à p (001). Ils ne présentent jamais que la face p (001) g^1 (010) m (110) et t (110) ; je n'ai donc pas pu déterminer le paramètre vertical.

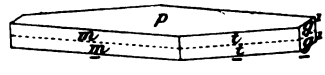


Fig. 15.

0,4228 : 1 : ?

h^1g^1	(100 010) = 81° 4' ;	α = 81° 6'
pg^1	(001 010) = *87°40' ;	β = 87°40'
ph^1	(001 100) = 90°59' ;	γ = 90°30'

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*134°30'
mp	$(1\bar{1}0\ 001)$	—	*91°36'
tp	(110 001)	89°54'	90°
mg^1	$(1\bar{1}0\ 0\bar{1}0)$	—	*120°20'
tg^1	(110 010)	105°10'	—

Les axes ne sont pas visibles à travers la base sur laquelle on obtient une extinction faisant 11° avec l'arête pt.

Le plan des axes paraît presque parallèle à $p(001)$ mais il n'a pas été possible de déterminer exactement sa position, les cristaux étant très fragiles.

23. $12TuO_3 . SiO_2, 2CaO, N_2O_5 CaO, 15Aq$.

Lorsqu'on ajoute une grande quantité d'acide nitrique à la solution du silicotungstate calcique et qu'on évapore à 30°, il se décompose légèrement. La solution jaunit et il se forme un peu d'acide tungstique. Mais cette décomposition n'atteint qu'une faible proportion du sel, et l'on voit bientôt se former de très beaux cristaux clinorhombiques très limpides et très brillants. Il n'est pas possible de les essuyer sans rendre les faces immédiatement ternes. Il faut donc décanter l'eau mère et les maintenir à 30° jusqu'à disparition de l'odeur de l'acide nitrique.

J'ai dosé l'eau en chauffant d'abord à 105° puis à 250°. Le sel ainsi déshydraté a été calciné au blanc; la perte a donné l'acide nitrique. L'acide silicotungstique et la chaux ont été dosés sur un autre échantillon par la méthode habituelle.

				Trouvé.	
$12TuO_3 .$	SiO_2	83,89		83,89	
	3CaO	4,96		5,19	
	N_2O_5	3,19		2,93	
	$7H_2O$	3,71	7,96	3,40	7,77
	8Aq	4,25		4,37	
		100,00		99,78	

L'eau décompose ce sel en silicotungstate neutre et azotate de calcium.

Faces observées : p (001) m (110) a^1 ($\bar{1}01$) e^1 (011) x (121).

0,9036 : 1 : 1,1820; $\gamma = 85°8'$.

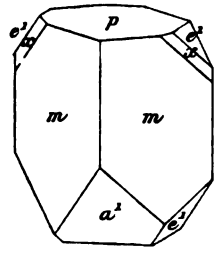


Fig. 16.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mm	($1\bar{1}0$ 110)	—	*96°
mp	(110 001)	—	*93°38′
a^1p	($\bar{1}01$ 001)	124°18′	124°20′
a^1m	($\bar{1}01$ $\bar{1}10$)	125°11′	125° 4′
e^1p	(011 001)	—	*130°20′
xx	($1\bar{2}1$ 121)	72° 4′	—
xp	(121 001)	112°26′	112°10′
xe^1	(121 011)	129°40′	129°38′

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie et la bissectrice aiguë positive fait avec l'axe vertical un angle de 10° environ dans l'angle obtus γ. 2H = 94°. Biréfringence très forte. Dispersion faible, dont il est difficile de voir le sens, car les lames taillées même avec du pétrole sont très peu transparentes.

24. $12TuO_2 . SiO_2, 2CaO, N_2O_5, CaO . 13Aq$

L'eau mère du sel précédent dans laquelle l'acide nitri-

que s'est concentré, dépose cet hydrate lorqu'on l'évapore à 30°. Ce sont de petits cristaux tricliniques à faces trop peu réfléchissantes pour pouvoir être déterminés. Comme ceux du sel à 15Aq ils sont décomposés par l'eau. Si l'on continue l'évaporation après le dépôt de cet hydrate, on obtient de l'acide silicotungstique. L'acide nitrique agit donc sur le silicotungstate neutre de calcium d'après l'équation suivante :

$$3\,[12\,TuO_3,\,SiO_2\,2CaO] + 4\,No_3\,H$$
$$= 2\,[12\,TuO_3,\,SiO_2\,CaO,\,N_2O_5CaO] + 12\,TuO_3,SiO_2\,2H_2O.$$

De tous les métaux que j'ai examinés, c'est le seul qui se comporte de cette façon en présence de NO_3H.

			Trouvé	
12. $TuO_3\,SiO_2$	84,79		84,76	
3CaO	5,01		5,26	
N_2O_5	3,22	10,20	9,98	p. diff.
13 Aq	6,98			
	100,00		100,00	

On peut obtenir tous les silicotungstates calciques sans changer la composition de la solution. Il suffit d'y ajouter un peu d'acide nitrique et d'évaporer à 30°. On a alors par des concentrations successives, d'abord l'hydrate à 24 Aq, puis celui à 18 Aq, enfin les deux sels doubles.

STRONTIUM

25. $12\,TuO_3.\,SiO_2,\,2SrO,\,27Aq.$

C'est l'hydrate qui se dépose quand on cristallise à une température inférieure à 30°. Il se présente en gros rhomboèdres basés, très limpides, mais extrêmement efflorescents.

			Trouvé. I		Trouvé. II	
$12\,TuO_3 . SiO_2$	80,41		80,25		80,50	
$2\,SrO$	5,85		6,21		6,26	
$8\,H_2O$	4,08	13,74	4,03	13,66	3.93	13.67
$19\,Aq$	9.66		9,63		9,74	
	100.00		100,12		100.43	

Les cristaux ne présentent que les faces $p\,(\bar{1}\bar{1}01)$ et a^1 (0001) (fig. 13-14). Ils sont uniaxes négatifs peu biréfringents, mais notablement plus que le sel de calcium.

1 : 2,5933

Angles.		Calculés.	Observés.
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°34′	69°22
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°28

26. $12\,TuO_3 . SiO_2 . 2\,SrO, 23\,Aq$.

On peut obtenir cet hydrate et les deux suivants en cristallisant à des températures croissantes à partir de 30°. Mais il est plus simple et plus commode d'additionner la solution aqueuse d'un peu d'acide nitrique et de cristalliser à 30°. On voit alors se déposer successivement les cristaux tricliniques toujours petits et en petit nombre, du sel à 23 Aq, puis les cristaux lamellaires du sel à 17 Aq, enfin les cristaux à 16 Aq isomorphes avec ceux du sel de baryum.

L'hydrate à 23 Aq est très instable. Les cristaux se fendillent rapidement au sortir de l'eau mère et deviennent tout à fait opaques; ils ne perdent d'ailleurs pas de leur poids, comme je m'en suis assuré.

		Trouvé.
12. $TuO_3 . SiO_2$	82,08	82,29
2 SrO	5,97	5,83
23 Aq	11,95	11,88 p. diff.
	100,00	100,00

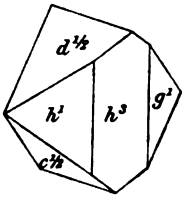


Fig. 17.

Faces observées : $h^1(100)$ $g^1(010)$ $h^3(210)$ $d^{1/2}(1\bar{1}1)$ $c^{1/2}(\bar{1}11)$

1.0212 : 1 : 0.5947

h^1g^1 (100 010) = *95°22′; α = 95°18′
pg^1 (001 010) = 92°54′; β = 92°46′
ph^1 (001 100) = 91°32′; γ = 91°16′.

Angles.		Calculés.	Mesurés.
h^1h^3	(100 210)	154°11′	154°16′
$h^3d^{1/2}$	(210 $1\bar{1}1$)	102°	102°10′
$d^{1/2}h^1$	($1\bar{1}1$ 100)	—	*116°
$d^{1/2}c^{1/2}$	($1\bar{1}1$ $\bar{1}11$)	—	*103°
$h^1c^{1/2}$	(210 $1\bar{1}\bar{1}$)	82°18′	82°
$h^3c^{1/2}$	(100 $1\bar{1}\bar{1}$)	—	*112°54′
$c^{1/2}g^1$	($\bar{1}11$ 010)	—	*117°24′.

Il m'a été impossible de déterminer même approximativement les propriétés optiques, les cristaux perdant rapidement leur transparence.

27. $12TuO_2 . SiO_2, 2SrO, 17Aq$.

C'est le sel qui se dépose immédiatement après le sel précédent dans une solution légèrement acidulée par l'acide nitrique. Il se présente sous forme de minces tables clinorhombiques toujours maclées par hémitropie autour d'une normale à *p* (001). Les cristaux se laissent très bien essuyer sans que leurs faces deviennent ternes, et se conservent bien à l'air.

			Trouvé.	
$12\,TuO_2 . SiO_2$	84,72		84,75	
$2\,S_2O$	6,17		6.23	
$7\,H_2O$	3,72	9,11	3,50	p. diff.
10 Aq	5,39		5,52	9,02
	100,00		100,00	

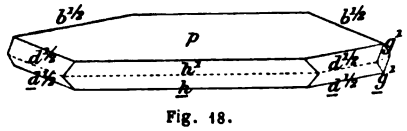


Fig. 18.

Formes observées : *p*(001) g^1(010) h^1(100) $d^{1/2}$(111) $b^{1/2}(\bar{1}11)$

1.3001 : 1 : 1.0058; $\gamma = 83°14'$.

Angles.		Calculés.	Mesurés.
ph^1	(001 100)	—	*96°46′
$d^{1/2}d^{1/2}$	$(1\bar{1}1\ 111)$	106°28′	—
$d^{1/2}p$	(111 001)	130°53′	131° 5′
$b^{1/2}b^{1/2}$	$(\bar{1}11\ \bar{1}11)$	99°59′	—
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}11\ 00\bar{1})$	—	*125°48′
$b^{1/2}h^1$	$(\bar{1}11\ \bar{1}00)$	—	*114°58′
$b^{1/2}d^{1/2}$	$(\bar{1}11\ 111)$	122°45′	—

Le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 (010). La bissectrice aiguë négative est perpendiculaire à h^1(100). Biréfringence forte.

28. $12TuO_3.\ SiO_2,\ 2SrO,\ 16Aq.$

Ce sel se forme en dernier lieu et lorsque la solution contient un notable excès d'acide nitrique. On peut l'obtenir du reste aussi en évaporant sa solution aqueuse au-dessus de 50°. Dans l'un comme dans l'autre cas, on ne peut sortir les cristaux de leur eau mère, sans qu'ils deviennent ternes et rugueux à la surface, probablement par suite de la formation de l'un des hydrates supérieurs. Il faut donc décanter l'eau mère et laisser le sel se dessécher à la température à laquelle il s'est déposé. Les cristaux de symétrie binaire sont d'ailleurs très nets, mais ne sont jamais très gros. Le sel étant parfaitement isomorphe avec le sel barytique décrit par Marignac, je me suis contenté d'y doser l'eau.

			Trouvé.	
$12TuO_3.\ SiO_2$	85,18		—	
$2SrO$	6,20		—	
$7H_2O$	3,77	8,62	4,12	8,84
$9Aq$	4,85		4,72	
	100,00			

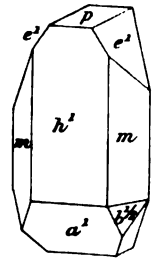


Fig. 19.

Faces observées : $p(001)$ $h^1(100)$ $m(110)$ $e^1(011)$ $a^1(\bar{1}01)$ $b^1(\bar{1}12)$

1.8452 : 1 : 1.5695; $\gamma = 75°24'$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
ph^1	(001 100)	—	*104°36'
mm	($1\bar{1}0$ 110)	58°30'	—
mh^1	(110 100)	—	*119°15'
a^1p	($\bar{1}01$ 001)	—	*133°40'
e^1p	(011 001)	123°22'	—
e^1e^1	($0\bar{1}1$ 011)	66°44'	66°40'
e^1a^1	(011 $\bar{1}01$)	112°19'	112°28'
pm	(101 110)	97° 5'	—
b^1m	($\bar{1}10$ $\bar{1}10$)	127°10'	127°
e^1b^1	(011 $\bar{1}11$)	154°51'	155°

Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie. La bissectrice aiguë positive fait un angle de 17° avec l'axe vertical dans l'angle aigu γ. Deux plaques assez bien normales aux deux bissectrices m'ont donné $3H_a = 119°40'$ et $2H_o = 119°30'$. D'où $2V = 86°50'$ et $n = 1.749$. Dispersion très forte avec $\rho < \nu$. Biréfringence assez forte.

BARYUM

Il donne avec l'acide silicotungstique un sel basique et un sel neutre ; il ne forme pas de sel acide. Le silicotungstate neutre ne décompose pas le carbonate de baryte. Mais si l'on précipite le sel soluble basique de soude par un sel de baryte il se produit immédiatement un précipité blanc, lourd, sans apparence cristalline; c'est le sel basique renfermant 4BaO.

Le sel neutre ne forme que deux hydrates. Il donne avec le silicotungstate neutre de potassium un sel double très bien cristallisé.

29*. $12TuO_3.\ SiO_2,\ 2BaO,\ 24Aq$.

Cet hydrate se dépose lorsqu'on cristallise par évaporation à une température inférieure à 30° ou par refroidissement d'une solution qui ne soit pas trop concentrée.

Il perd à 105° 16Aq (8,04 0/0). Il est relativement peu soluble car à la température de 15° il se dissout dans quatre fois son poids d'eau.

Les cristaux ont exactement la même forme que ceux de l'hydrate inférieur de l'acide silicotungstique et des sels neutres de lithium et de calcium à 24Aq (fig. 12). Marignac y a observé outre la base et les deux romboèdres p $(10\bar{1}1)$ et b^1 $(01\bar{1}2)$, le prisme hexagonal e^2 $(10\bar{1}0)$.

1 : 2.6813

	Angles.	Mesurés.	Observés.
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	—	*69°
pa^1	$(1101\ 0001)$	107°54′	107°56′
b^1b^1	$(01\bar{1}2(1\bar{1}02)$	86°39′	—
b^1a^1	$(01\bar{1}2\ 0001)$	122°51′	123°

Clivage suivant la base. Uniaxe négatif. Biréfringence assez forte.

30*. $12TuO_3.\ SiO_2,\ 2BaO,\ 16Aq$.

Se dépose lorsqu'on évapore au-dessus de 30° ou qu'on refroidit une solution très concentrée. Il forme des cristaux très éclatants se conservant très bien à l'air et perdant à 105° 8Aq (4.19 0/0). Le sel est isomorphe avec le sel correspondant de strontium (fig. 19).

Faces observées : $p(001)$ $h^1(100)$ $m(110)$ $a^1(\bar{1}01)$ $e^1(011)$.

$1.[illegible] : 1 : 1.[illegible] : \gamma = 7[illegible]\ 7$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
	—	—	—
mm	$(\bar{1}10\ 110)$	—	*[illegible]
mm^1	$(110\ 10\bar{1})$	—	*[illegible]
h^1a	$(100\ 10\bar{1})$	[illegible]	[illegible]
a^1e^1	$(\bar{1}01\ 011)$	—	*[illegible]
e^1e^1	$(0\bar{1}1\ 001)$	[illegible]	[illegible]
e^1h^1	$(011\ 100)$	[illegible]	[illegible]

Le plan des axes optiques et la bissectrice aiguë négative sont perpendiculaires au plan de symétrie. Ce plan fait avec l'axe vertical un angle de 14° dans l'angle aigu γ.

$2H_a = 103°10'$; $2H_o = 145°$, d'où $2V = 78°44'$ et $n = 1.816$.

Dispersion très forte avec $\rho < \nu$. Biréfringence assez forte. On voit que la position du plan des axes est sensiblement la même dans les deux sels isomorphes et la bissectrice qui coïncide avec l'axe binaire est négative dans les deux cas, mais elle est obtuse dans le sel strontique et aiguë dans le sel barytique.

31. $12TuO_2.\ SiO_2,\ BaO,\ K_2O,\ 17Aq.$

En dissolvant à chaud à molécules égales les deux sels constituants, on obtient par refroidissement des cristaux romboédriques du sel barytique, le moins soluble des deux. Mais si l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, les cristaux rhomboédriques ne tardent pas à disparaître et sont remplacés par des cristaux clinorhombiques du sel double. Ces cristaux sont assez gros, généra-

lement très limpides et se conservent à l'air; ils s'opacifient pourtant à la longue.

			Trouvé.	
$12\,TuO_2 . SiO_2$	83,71		83,55	
BaO	4,50		4,47	
K_2O	2,78		2,98	
$3\,H_2O$	1,76	9,01	1,69	9,02.
14Aq	7,25		7,33	
	100,00		100,02	

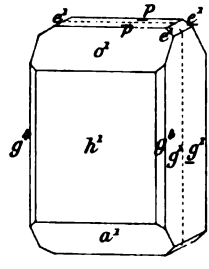


Fig. 20.

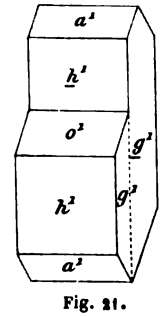


Fig. 21.

Les figures 20 et 21 représentent la forme habituelle des cristaux qui sont toujours maclés par hémitropie autour d'une normale à h^1 (100). Cette macle se répète parfois un grand nombre de fois et produit des cannelures sur les faces o^1(101) et a^1 ($\bar{1}01$). Clivage extrêmement facile suivant g^1 (010).

Faces observées: h^1 (100) p (001) g^1 (010) g^4 (350) o^1 (101) a^1 ($\bar{1}01$) e^1 (011). Les faces g^4, e^1 et p sont rares mais toujours très nettes.

$$0.6471 : 1 : 0.6056 ; \gamma = 81°15'$$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
ph^1	$(\bar{0}01\ 100)$	—	*98°45′
o^1h^1	(101 100)	—	*141°
e^1h^1	(011 100)	—	*97°30′
e^1e^1	$(0\bar{1}1\ 011)$	118°12′	—
e^1g^1	(011 010)	120°54′	120°43′
a^1h^1	$(\bar{1}01\ \bar{1}00)$	132°25′	132°15′
o^1e^1	(101 011)	129°26′	129°30′
g^1h^1	(350 100)	133°11′	133°
$o^1\underline{o}^1$	$(101\ \underline{101})$	102°	102°

Les propriétés optiques de ce sel présentent une particularité curieuse, qui vient d'être rencontrée récemment par M. Lacroix dans quelques échantillons d'harmotome. Le plan des axes y est perpendiculaire au plan de symétrie et la bissectrice aiguë positive fait avec l'axe vertical dans l'angle obtus γ un angle de 45° exactement. Il suit de là qu'une lame de clivage extraite d'un cristal maclé, composé de plusieurs individus, s'éteint complètement dans toutes ses parties, les extinctions des deux côtés du plan de macle faisant entre elles 90°. L'extrême facilité de clivage rend impossible la taille d'une lame normale à la bissectrice, je n'ai donc pas pu mesurer l'écartement des axes.

B. — MÉTAUX DE LA CERITE

Le cerium, le lanthane et le didyme lorsqu'on les combine à l'acide silicotungstique sous forme d'oxyde ou de carbonate, ne donnent que des sels neutres. On peut cependant obtenir leurs sels basiques indirectement, par double décomposition avec le silicotungstate basique de soude; ce

sont des précipités gélatineux à peu près complètement insolubles. Les trois métaux donnent aussi très facilement des sels acides bien cristallisés ; il suffit pour cela d'ajouter à la solution de leurs sels saturés un excès d'acide nitrique.

Les sels neutres cristallisent avec 27Aq en pseudorhomboèdres optiquement positifs identiques à ceux du sel de calcium mais dans lesquels la pseudo-symétrie est beaucoup moins apparente et la symétrie réelle beaucoup plus stable. Obtenus à basse température, ils ont encore la forme rhomboédrique, mais sont nettement clinorhombiques.

L'étude des silicotungstates nous montre donc très clairement que les terres de la cerite constituent une famille à part, voisine des terres alcalino-terreuses avec lesquelles elles ont de frappantes analogies. Il suit de là que le cérium, le lanthane et le didyme sont *bivalents* comme on le croyait jadis, non *trivalents* comme on l'admet aujourd'hui.

On hésiterait certes beaucoup à se mettre ainsi en opposition avec les idées courantes si le cas des silicotungstates était un fait isolé, en contradiction avec les autres propriétés chimiques des trois métaux. Mais il n'en est rien ; ce n'est là qu'un argument de plus à ajouter aux arguments connus qui militent en faveur de l'ancienne manière de voir. On peut même dire qu'il n'existe *aucune* raison chimique de faire des terres de la cerite des sesquioxydes; personne n'y eût songé n'étaient les besoins du « système » périodique de M. Mendeléeff.

Bien singuliers sesquioxydes en vérité, que ces corps qui violemment calcinés se dissolvent dans les acides les plus faibles avec un énorme dégagement de chaleur, s'hydratent au contact de l'eau et chassent l'ammoniaque de ses combinaisons ; qui même calcinés. attirent

avidement l'acide carbonique en formant des carbonates saturés insolubles; qui donnent avec les acides oxalique et tartrique des sels insolubles, avec l'acide sulfurique des sels neutres peu solubles et des bisulfates bien cristallisés, avec les acides fluorhydrique et chlorhydrique des combinaisons non volatiles.

A ces raisons si nombreuses et qui me paraissent si péremptoires qu'oppose-t-on ? La chaleur spécifique et la loi de Dulong et Petit. L'argument ne prouve que deux choses, la première c'est qu'il est irrationnel d'appuyer des considérations chimiques sur des faits d'ordre purement physique, et la seconde dont tout le monde commence à se douter, c'est que la loi de Dulong et Petit n'a aucune valeur théorique.

Mais l'étude des silicotungstates nous amène à une autre conclusion très intéressante. La thorine appartient-elle aussi à la famille des terres de la cerite, ou tout au moins à une famille très voisine; elle a donc elle aussi pour formule ThO et non ThO_2, comme on l'admet aujourd'hui.

Elle donne en effet un silicotungstate neutre à 27Aq pseudo-rhomboédrique, optiquement positif, en tous points comparable aux hydrates analogues des sels du cérium, du lanthane et du didyme; elle donne également très facilement un sel acide, mais d'une tout autre composition que les sels acides des métaux de la cerite et de l'yttria. Elle joue donc par rapport au cerium et au lanthane le même rôle que les terres de l'yttria par rapport au didyme. Les silicotungstates neutres des trois familles thorium, cerium, yttria qui se rattachent directement, par le calcium aux métaux alcalino-terreux, peuvent se ranger dans le schema suivant dans lequel les accolades indiquent les sels strictement isomorphes.

I

27 Aq	26 Aq
Ca	
|	
Di	Di
La	|
Ce	|
|	Y, Er
Th	

Les silicotungstates acides n'ont au contraire rien de commun entre eux, et le calcium ne donne même pas de sel acide. C'est par ces composés non saturés, que les trois familles se distinguent nettement entre elles comme l'indique le schema II.

II

1) $2[12TuO_3 . SiO_2]\ 3RO, H_2O, 34Aq$
|
Di
La
Ce

2) $2[12TuO_3 . SiO_2]\ 3RO, H_2O, 50Aq$
|
(Y, Er)

3) $3[12TuO_3 . SiO_2]\ 2RO, 4H_2O, 45Aq$
|
Th.

Cette façon d'envisager la thorine est-elle si inattendue et si contraire au peu que nous connaissons sur cette terre? Et d'abord qu'elles sont en dehors des exigences, de la classification de M. Mendeléeff, qui n'ont rien à voir à la science positive, les arguments invoqués en faveur de la

formule ThO_2 ? M. Delafontaine, qui l'a proposée le premier en 1863, se fondait sur l'isomorphisme de la thorine quadratique avec la zircone, l'acide stannique et le rutile, sur la plus grande simplicité des formules des sels hydratés, et sur les analogies des fluozirconates avec les fluothorates. Or, M. Nordenskiöld, qui avait établi l'isomorphisme entre ThO_2 et ZrO_2, a reconnu depuis que la thorine était *cubique*, non *quadratique ;* les formules des sulfates que M. Delafontaine avait en vue ne se simplifient qu'en partie, puisque l'un d'eux conserve un nombre fractionnaire de molécules d'eau, ce qui, d'ailleurs, n'est pas un fait exceptionnel ; enfin les fluothorates sont des composés insolubles dont on ne connaît pas la forme cristalline et qu'on ne peut dès lors pas comparer aux fluozirconates et aux fluotitanates si bien étudiés par Marignac. Deux autres arguments bien autrement sérieux ont été apportés par Nilsson et Rammelsberg. Le premier a pris la densité de vapeur du chlorure et l'a trouvée égale en moyenne à 12,4, le second a constaté l'isomorphisme entre le sulfate thorique et le sulfate uraneux à 9Aq. On peut opposer à M. Nilsson le chiffre de 7,4 trouvé par M. Troost peu d'années auparavant et que les impuretés, quelque grandes qu'on les suppose, n'arrivent pas à expliquer. A M. Rammelsberg, on peut dire que la formule de l'oxyde uraneux est elle-même encore douteuse, et que l'isomorphisme prouve ici aussi bien la tétravalence du thorium que la bivalence de l'uranium dans son oxyde inférieur.

Tous ces arguments sont, comme on voit, fort loin d'être décisifs et ne peuvent prévaloir contre le fait certain et indéniable de l'isomorphisme complet absolu entre le silicotungstate thorique et le silicotungstate des métaux de la cerite et du calcium. Cet isomorphisme n'est pas seulement d'ordre purement géométrique, il s'étend à la structure

cristalline la plus intime, car tous ces sels sont manifestement pseudo-symétriques *et sont les seuls parmi les silicotungstates qui possèdent ce caractère.*

Cette analogie n'est d'ailleurs pas un fait isolé et tout le monde connaît la grande difficulté qu'on éprouve à séparer la thorine des terres de la cerite, qui l'accompagnent toujours, du cerium en particulier. La plupart de leurs sels, simples ou doubles, neutres ou basiques, se ressemblent d'étonnante façon par l'ensemble de leurs propriétés, à cela près que la thorine étant une base faible donne plus difficilement des composés saturés. J'ajoute encore que si la thorine était un bioxyde elle ne donnerait pas de silicotungstate, pas plus que la zircone, l'acide titanique ou la silice, mais formerait avec les tungstates acides des thorotungstates comme M. Hallopeaux vient de le constater pour la zircone. Or, de nombreux essais m'ont démontré que la thorine ne se dissolvait à aucun degré dans les tungstates acides et ne donnait pas avec eux un acide complexe.

Il faut citer enfin ce fait intéressant découvert par M. Moissan, que le carbure de thorium a la même formule et la même propriété de décomposer l'eau que le carbure de cerium. Le thorium tétravalent eût dû donner un carbure ThC semblable aux carbures SiC, TiC, ZrC, ne décomposant pas l'eau.

On ne connaît qu'approximativement les poids atomiques des métaux de la cérite ; j'ai donc pris pour le calcul de mes analyses les chiffres les plus probables : Ce = 93 La = 92 et Di (Nd + Pr) = 96. Ce dernier certainement trop faible. Je prends provisoirement pour la thorine le chiffre de 116 donné par Nilsson. Les différences qui peuvent exister entre ces chiffres et les chiffres vrais n'influent d'ailleurs aucunement sur les résultats analytiques, à cause du poids énorme de la molécule silicotungstique.

CERIUM

L'oxyde ceroso cerique ne semble pas former de sels avec l'acide silicotungstique. L'hydrate Ce_3O_4, $3H_2O$ ne s'y dissous pas et si l'on ajoute de l'acide nitrique pour opérer la dissolution, on obtient par évaporation du silicotungstate cereux. Ce dernier peut être basique neutre ou acide.

Le sel basique s'obtient en décomposant le sel basique de sodium par un sel cereux soluble. Il est blanc légèrement jaunâtre, gélatineux et insoluble, comme les sels de strontium, de baryum et des métaux de la famille magnésienne, le magnésium excepté.

Le sel neutre ne donne qu'un seul hydrate en cristaux incolores très solubles et fortement efflorescents. Le sel acide qu'on prépare en traitant le sel neutre par l'acide nitrique, est également très soluble et se conserve sans altération.

32. $12TuO_3 . SiO_2, 2CeO, 27Aq$.

Suivant la température à laquelle on cristallise, on a les cristaux A ou B. Ils ont même composition, mêmes faces, mêmes angles à quelques minutes près, mais sont les uns clinorhombiques, les autres momentanément rhomboédriques. Ce n'est pas là un cas de dimorphisme, car entre les deux espèces il y a des termes de passage sous forme de groupements plus ou moins complexes, et la forme B revient au bout de quelques instants ou de quelques heures, suivant la température, aux macles de la forme A.

			Trouvé. A		Trouvé. B
$12\,TuO_2 . SiO_2$	80,15		80,18		80,05
$2\,CeO$	6,15		6,45		6,22
$9\,H_2O$	4,29	13,70	4,20	13,59	
$18\,Aq$	9,41		9,39		13,84
	100,00		100,22		100,11

Les cristaux déshydratés, surtout lorsqu'ils ont été chauffés trop longtemps, ne se redissolvent pas intégralement dans l'eau.

A

On obtient cette forme lorsqu'on cristallise à une température qui ne dépasse pas 15°. Parmi les individus plus ou moins maclés, on en trouve quelques-uns de simples (fig. 22) généralement petits et minces.

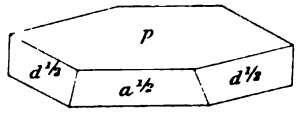


Fig. 22.

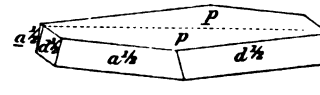


Fig. 23.

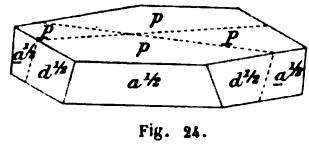


Fig. 24.

Faces observées : p (001) $a^{1/2}$ ($\bar{2}01$) $d^{1/2}$ (111)

1.7090 : 1 : 2.6558 ; $\gamma = 89°40'$.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
a^1p	$(\bar{1}01\ 001)$	—	*107°32′
$a^1\,d^{1/2}$	$(\bar{1}01\ 111)$	—	*68°40′
$d^{1/2}d^{1/2}$	$(1\bar{1}1\ 111)$	69°49′	69°40′
$d^{1/2}p$	$(111\ 001)$	—	*108°10′
$\underline{d}^{1/2}\underline{d}^{1/2}$	$(111\ \underline{111})$	178°28′	178°40′

Les macles, si fréquentes dans ces cristaux, présentent une particularité remarquable qu'on rencontre assez souvent et dont je décrirai bientôt un intéressant exemple.

L'axe vertical est ici pseudo-ternaire non parce que le prisme est très voisin de 60°, mais parce que l'angle mh^3 (110 310) est rigoureusement de 30° et qu'il le serait encore si mm $(1\bar{1}0\ 110)$ s'éloignait notablement de 60°, comme c'est le cas dans l'aragonite où $mm = 63°44'$ et où l'on a cependant mg^3 (110 130) = 29°56′. D'une façon générale, si nous représentons les trois angles mh^1 (110 100) g^3h^1 (130 100) et mg^3 (110 130) par leurs tangentes, nous aurons :

$$3tg\,(30° \pm \delta) - tg\,(30° \pm \delta') = tg\,(30° \pm \delta''),$$

δ et δ' auront toujours des valeurs très peu différentes entre elles et par conséquent leur différence $\delta'' = \delta \pm \delta'$ sera toujours extrêmement petite. Cette propriété géométrique à laquelle on n'a pas fait attention explique très bien la facilité avec laquelle se produisent les groupements ternaires ou senaires dans des cristaux dont le prisme primitif s'éloigne parfois beaucoup de 60°, comme dans l'aragonite, la witherite, l'alstonite, dans les acétates triples d'urane de soude et d'un des métaux de la série magnésienne. Les particules tournant de 30° exactement rencontrent des faces possibles du cristal, alternativement m (110) et g^3 (130) ou h^3 (310) suivant qu'on prend pour le prisme

l'angle obtus ou aigu. Aussi voit-on, lorsqu'on étudie ces sortes de groupements en lumière polarisée, des plages triangulaires ayant un angle de 30° au sommet et les lignes plus ou moins régulières qui les séparent, correspondant tantôt au prisme primitif, tantôt à un prisme trois fois plus aigu ou trois fois plus obtus. Je reviendrai, du reste, plus en détail sur ces curieuses particularités dans un prochain travail, il me suffit aujourd'hui de les avoir indiquées pour montrer comment les deux formes en apparence différentes du silicotungstate de cerium se réduisent réellement à un même réseau.

Dans les cristaux A, le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie et la bissectrice aiguë positive est fortement inclinée sur l'axe vertical dans l'angle aigu γ, de sorte qu'on ne voit à travers la base qu'un axe au bord du champ. Les axes sont très écartés, la biréfringence très faible. On ne peut pas tailler ces cristaux, d'ailleurs assez petits et très minces, lorsqu'ils sont simples (fig. 22) parce qu'ils se maclent par le seul fait du frottement et se brisent avec une grande facilité.

B

En évaporant la solution à une température assez élevée, 35° par exemple, on a des rhomboèdres basés (fig. 13, 14), parfois très gros et généralement très limpides. Si la température ambiante est très basse, on les voit se fendiller sitôt au sortir de leur eau mère sans perdre du reste leur limpidité ; les fissures qui se produisent ainsi sont parallèles à la base et deviennent bientôt si nombreuses que le cristal se désagrège en menus fragments. En examinant ces rhomboèdres en lumière convergente, on voit qu'au sortir de l'eau mère ils sont à peu près uniaxes positifs

extrêmement peu biréfringents. Au bout de quelques instants, les branches de la croix noire forment des hyperboles qui s'écartent de plus en plus, puis toute image régulière disparaît et l'on trouve en lumière parallèle un inextricable treillis de lamelles n'éteignant dans aucune direction. Si la température est plus élevée, la transformation est moins violente, les fissures moins nombreuses, le groupement obtenu plus régulier et plus semblable à celui de la figure 24; malheureusement les cristaux s'effleurissent avec une grande rapidité.

1 : 2.6820

Angles.		Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*107°54′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	68°58′	69°10′

33. $2[12TuO_3.\ SiO_2]\ 3CeO,\ H_2O,\ 34Aq.$

Si l'on ajoute à la solution du sel neutre de l'acide nitrique et si l'on évapore à 35°, on obtient des cristaux jaune de soufre qui ont la composition ci-dessus. Cette couleur ne tient ni à une oxydation partielle de l'oxyde céreux, ni à la présence d'une petite quantité d'acide tungstique. En effet, ils se dissolvent dans l'eau sans résidu et donnent par évaporation des cristaux rhomboédriques parfaitement incolores. D'ailleurs, en diminuant la quantité d'acide nitrique ou en abaissant la température de cristallisation, on peut se placer à la limite de la stabilité de deux sels; on a alors dans le même cristallisoir le sel neutre incolore et le sel acide jaune.

Les cristaux sont tricliniques, très limpides et ne s'effleurissent pas.

			Trouvé.	
2 [12 TuO_2. SiO_2]	85,63		85,44	
3 CeO	4,88		5,20	
17 H_2O	4,61	9.49	4,60	9.49
18 Aq	4,88		4,89	
	100,00		100,13	

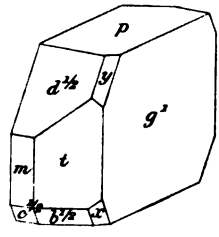


Fig. 25

Faces observées : p (001) g^1 (010) m $(1\bar{1}0)$ t (110) $b^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$ $c^{1/2}$ $(\bar{1}11)$ $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$ x $(\bar{1}\bar{3}1)$ y (131).

0.3922 : 1 : 0.4195.

h^1g^1 (100 010) = 84°5′; α = 84°38′.
pg^1 (001 010) = *90°28′; β = 90°43′.
h^1p (100 001) = 92°51′; γ = 92°20′.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	137°40′	—
mg^1	$(1\bar{1}0\ 0\bar{1}0)$	—	*116°
tg^1	(110 010)	—	*106°40′
mp	$(1\bar{1}0\ 001)$	92°8′	92°
tp	(110 001)	—	*92°20′
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 001)$	130°31′	—

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
$b^{1/2}g^1$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 0\bar{1}0)$	102°19′	102°30′
$c^{1/2}p$	$(\bar{1}11\ 001)$	128°55′	—
$c^{1/2}g^1$	$(\bar{1}11\ 010)$	120°5′	120°6′
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}1\ 001)$	—	*131°10′
$d^{1/2}g^1$	$(1\bar{1}1\ 0\bar{1}0)$	108°56′	—
xp	$(\bar{1}\bar{3}1\ 001)$	120°56′	—
xg^1	$(\bar{1}\bar{3}1\ 0\bar{1}0)$	128°53′	128°40′
yp	(131 001)	123°47′	123°46′
yg^1	(131 010)	128°6′	—

Le plan des axes optiques est parallèle à l'arête tg^1 (110 010) et à très peu de chose près perpendiculaire à g^1 (010) à travers laquelle on voit l'un des axes presque exactement au centre du champ. La bissectrice aiguëné gative est inclinée vers l'arête g^1p (010 001) 2H = 56°. Dispersion notable, avec $\rho < \nu$; dispersion croisée très nette. Biréfringence assez forte.

LANTHANE

Il donne des sels basique, neutre et acide, tout à fait semblables à ceux du cerium et qui s'obtiennent de la même façon. Le lanthane dont je me suis servi n'était pas rigoureusement pur. Calciné, il était de couleur très légèrement chamois, ses sels à l'état concentré avaient une teinte un peu verdâtre, et montraient au spectroscope des traces de raies du didyme, surtout du praseodidyme.

34. $12TuO_2$. SiO_2 $2LaO$, $27Aq$.

Je n'ai pu avoir que la forme comparable à la forme *B*

du sel de cerium, probablement parce que la température à laquelle j'ai cristallisé n'était pas suffisamment basse. En tous cas, la forme *B* (fig. 13, 14) est plus stable que dans le sel cereux quoique les cristaux ne se maintiennent pas non plus à l'état uniaxe; ils se fendillent et se maclent aussi au bout de quelque temps. Sous ce rapport, le lanthane qui est le plus basique des métaux de la cerite se rapproche plus que les deux autres du calcium. Le sel est incolore, très soluble et très efflorescent.

			Trouvé.	
$12\,TuO_3.\,SiO_2$	80,20		80,33	
$2\,LaO$	6,10		6,21	
$8\,H_2O$	4,06	13,70	4,21	13,63
$19\,Aq.$	9,64		9,42	
	100,00		100,17	

1 : 2.6392.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pg^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°10′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°16′	69°24′

35. $2\,[12\,TuO_3.\,SiO2]\ 3LaO,\ H_2O,\ 34Aq.$

Cristaux limpides, légèrement verdâtres.

			Trouvé.	
$2[12TuO_3.\,SiO_2]$	85,64		85,38	
$3LaO$	4,88		5,24	
$19H_2O$	5,14	9,48	4,96	9.51
$16Aq.$	4,34		4,55	
	100,00		100,13	

La forme de ces cristaux est celle de la figure 25, mais je n'y ai jamais rencontré les faces $c^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$ x $(\bar{1}\bar{3}1)$ et y (131).

0.4081 : 1 : 0.4420.

h^1g^1 (100 010) = 84°27′; α = 84°29′
pg^1 (001 010) =*89°16′; β = 89°34′
ph^1 (001 100) = 93°11′; γ = 93°8′.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	135°49′	135°54′
mg^1	$(1\bar{1}0\ 0\bar{1}0)$	116°51′	—
tg^1	(110 010)	—	*108°20′
tp	(110 001)	—	*92°46′
mp	$(1\bar{1}0\ 001)$	97°7′	—
$b^{1/2}t$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 110)$	137°25′	137°20′
$b^{1/2}g^1$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 0\bar{1}0)$	104°45′	—
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}1\ 001)$	—	*131°20′
$d^{1/2}g^1$	$(1\bar{1}1\ 010)$	—	*110°20′

La position du plan des axes et de la bissectrice aiguë négative sont sensiblement les mêmes que dans le sel de cerium. Une bonne lame m'a donné 2H = 47°40′. Dispersion forte $\rho < \nu$. Dispersion croisée. Biréfringence assez forte.

DIDYME.

On a, comme pour les deux autres métaux de la cerite, un sel basique insoluble obtenu par double décomposition avec le silicotungstate basique de soude, un sel acide et un sel neutre. Ce dernier donne plus facilement encore que le sel correspondant du cerium les deux formes *A* et *B* l'une

clinorhombique, l'autre pseudo-rhomboédrique. Mais il donne de plus un hydrate à 26 Aq, cristallisant aussi en rhomboèdres. Par ce second hydrate, le didyme se rattache directement au groupe suivant. Nous allons voir, en effet, que le sel neutre des métaux de l'yttria ne possède qu'un hydrate à 26 Aq parfaitement isomorphe avec le sel de didyme. Mon didyme était tout à fait exempt de lanthane et débarrassé en grande partie du praseodidyme. Son nitrate ne donnait plus, avec le nitrate d'ammoniaque, de sel cristallisable ; son oxyde, faiblement calciné, n'était plus que d'un brun très pâle, et son spectre ne présentait que faiblement les raies bleues si caractéristiques du praseodidyme.

36. $12TuO_3 . SiO_2, 2DiO, 27Aq$.

Cet hydrate cristallise au-dessous de 20°. Si la température ne dépasse pas 15°, on a des cristaux clinorhombiques (*A*) généralement bien formés et souvent simples (fig. 22), entre 15° et 20°, on les a pseudo-rhomboèdres (*B*). Les cristaux sont très efflorescents.

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	80,03		80,07	
2DiO	6,30		6,25	
$9H_2O$	4,56	13,67	4,84	13,82
18Aq.	9,11		8,98	
	100,00		100,14	

A

Les cristaux d'un rose améthyste assez pâle sont tout à fait semblables à ceux du sel de cerium (fig. 22, 23, 24).

1.7000 : 1 : 2.6325; $\gamma = 89°46'$.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
	—	—	—
$pa^{1/2}$	(001 $\bar{2}01$)	—	*107°40′
$pd^{1/2}$	(001 111)	—	*108°14′
$d^{1/2}d^{1/2}$	($1\bar{1}1$ 111)	70°6′	70°14′
$a^{1/2}d^{1/2}$	($20\bar{1}$ 111)	—	*111°20′
$p\underline{p}$	(001 $\underline{001}$)	179°36′	179°24′
$d^{1/2}\underline{d}^{1/2}$	(111 $\underline{111}$)	178°8′	178°13′

Mêmes propriétés optiques que le sel cereux.

B

La forme pseudo-rhomboédrique (fig. 13, 14) est extrêmement instable, et les cristaux passent si rapidement aux macles de la forme *A* qu'on a de la peine à les mesurer.

1 : 2.6660.

	Angles.	Calculés.	Mesures.
	—	—	—
pa'	($\bar{1}101$ 0001)	—	*108°
pp	($\bar{1}100$ $10\bar{1}1$)	69°4′	69°6′

37. $12TuO_2$. SiO_2, 2DiO, 26Aq.

Ce sel se dépose lorsqu'on évapore la solution du sel précédent au-dessus de 20°. Les cristaux de couleur beaucoup plus foncée se conservent bien à l'air; ils s'effleurissent cependant partiellement à la longue.

			Trouvé.	
$12\,TuO_3.\,SiO_2$	80,43		80,35	
2DiO	6,33		6,51	
$9H_2O$	4.59	13,24	4,41	13,30
47Aq	8,65		8,89	
	100.00		100,16	

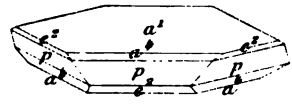


Fig. 26.

Formes observées : a^1 (0001) p $(\bar{1}101)$ a^4 $(10\bar{1}2)$ e^2 $(10\bar{1}0)$.
Clivage parfait suivant la base.

1 : 1.6636.

Angles.		Calculés.	Mesures.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*117°30′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	79°38′	79°36′
a^4a^1	$(10\bar{1}2\ 0001)$	136°9′	136°10′
a^4a^4	$(10\bar{1}2\ \bar{1}102)$	106°16′	—

Uniaxe négatif, ne présentant aucune anomalie optique. Biréfringence beaucoup plus forte que dans le sel à 27Aq.

38. $2[12TuO_3.\,SiO_2]\,3DiO,\,H_2O,\,34Aq$.

On obtient ce sel, comme les sels correspondants du cerium et du lanthane, en ajoutant à la solution du sel

neutre de l'acide nitrique et cristallisant à 30°. Les cristaux sont plus colorés que ceux du sel précédent. Ils sont très limpides et non efflorescents.

			Trouvé.	
$2[12TuO_3 . SiO_2]$	85,48		85,30	
3Dio	5,05		5,32	
$18H_2O$	4,87	9,47	4,87	9,53
17Aq	4,60		4,66	
	100,00		100,15	

La forme des cristaux est la même que celle des composés du cerium et du lanthane (fig. 25), mais beaucoup plus simple. Je n'y ai observé que p (001) g^1 (010) t (110) $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$ et y (131).

0.4003 : 1 : 0.4262.

h^1g^1 (100 010) = 83°19′; α = 83°20′
pg^1 (001 010) =*89°40′; β = 89°58′
ph^1 (001 100) = 92°49′; γ = 92°48′.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
tg^1	(110 010)	—	*105°56′
tp	(110 001)	—	*92°36′
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}1$ 001)	—	*131°30′
$d^{1/2}g^1$	$(1\bar{1}1$ $0\bar{1}0)$	—	*110°30′
$d^{1/2}t$	$(1\bar{1}1$ 110)	125°4′	125°
$d^{1/2}y$	$(1\bar{1}1$ 131)	121°47′	121°50′
yp	(131 001)	123°28′	—

La position du plan des axes et de la bissectrice aiguë négative est la même que dans les sels du cerium et du lanthane, 2H = 52°. Dispersion forte $\rho < \nu$. Dispersion croisée. Biréfringence assez forte.

Pour préparer le silicotungstate neutre, il suffit de mélanger la solution de 1 molécule d'acide silicotungstique et de 2 molécules de nitrate de thorium et de cristalliser à la température ordinaire.

Le sel basique s'obtient par double décomposition avec le sel sodique. Il est complètement insoluble. Le sel acide se forme lorsqu'on ajoute à la solution du sel neutre un excès d'acide nitrique et qu'on évapore vers 30°.

39. $12TuO_3 . SiO_2, 2ThO, 27Aq$.

Assez gros rhomboèdres excessivement solubles, très limpides, mais s'effleurissant facilement à l'air. Sortis de leur eau mère, ils sont à peu près uniaxes positifs, extrêmement peu biréfringents, et donnent des teintes de polarisation singulières qu'on observe dans les sels correspondants du cerium, du calcium, du lanthane et du didyme. Au bout de très peu de temps la croix noire se déforme et disparaît. On a alors l'enchevêtrement complexe que j'ai décrit et qui n'éteint dans aucune direction.

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	79,13		78,93	
$2ThO$	7,35		7,46	
$7H_2O$	3,51	13,51	3,80	13,65
$20Aq$	10,01		9,85	
	100,00		100,04	

La seule différence qu'on constate entre ce sel et les sels correspondants des métaux de la cerite, c'est qu'il perd à 105° 20Aq au lieu de 18.

1 : 2.6653.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	(1101 0001)	—	*108°
pp	(1101 10$\bar{1}\bar{1}$)	69°6′	69°10′

40. 3 [12TuO_2. SiO_2] 2ThO, 4H_2O, 45Aq.

Les cristaux assez petits mais très éclatants ne se laissent pas essuyer sans devenir immédiatement ternes à la surface. Pour conserver leurs faces réfléchissantes, il faut décanter l'eau mère et les laisser sécher à 30°. Leur forme ressemble beaucoup à celle du silicotungstate de mercure (fig. 30). Ce sont des prismes tricliniques d'apparence quadratique avec une troncature $f^{1/2}$ (111) sur deux de leurs angles.

			Trouvé.	
3 [TuO_2. SiO_2]	88,16		87,88	
2ThO	2,73		2,96	
18H_2O	3,35	9,11	3,36	9,11
31Aq	5,76		5,75	
	100,00		99,95	

Ce sel n'est nullement efflorescent.

1.0721 : 1 : 1.1403.

h^1g^1 (101 010) = *90°48′; α = 90°16′
pg^1 (001 010) = *95°50′; β = 95°47′
pp^1 (001 100) = *95°10′; γ = 95°6′

Angles.		Calculés.	Mesurés.
$f^{1/2}p$	(111 001)	—	*128°
$f^{1/2}g^1$	(111 010)	—	*129°34′
$f^{1/2}h^1$	(111 100)	126°18′	126°20′

Le plan des axes optiques et la bissectrice négative sont perpendiculaires à h^1. Le plan des axes fait un angle de 19° avec l'arête ph^1 (001 100) et 65°54′ avec l'arête h^1g^1 (100 010). Les axes sont extrêmement écartés, et la biréfringence assez forte.

MÉTAUX DE L'YTTRIA

Mon but étant de comparer les terres de l'yttria aux terres de la cerite, je me suis servi des terres brutes telles que je les avais extraites de la monazite. Ce mélange, traité plusieurs fois par le sulfate de potasse, était rigoureusement [exempt de didyme dont on ne voyait plus aucune raie. Transformé en sulfate, il m'a donné pour poids moléculaire $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{O} = 88.6$. Il était composé pour la plus grande partie d'yttria et d'erbine dont le spectre d'absorption présentait beaucoup d'intensité, avec une petite quantité des autres terres, notamment de la terbine qui, après calcination, lui donnait une teinte légèrement jaune; ses sels étaient rose clair. Les terres de l'yttria forment avec l'acide silicotungstique, comme les terres de la cerite et dans les mêmes conditions, des sels basiques neutre et acide. Le sel neutre ne donne à toutes les températures qu'un seul hydrate à 26Aq, géométriquement et optiquement identique à celui du didyme.

Le sel acide qui cristallise très facilement en beaux cristaux est tout à fait différent, aussi bien par sa forme que

par son hydratation, des sels acides du cerium, du lanthane, du didyme et du thorium.

41. $12TuO_2 . SiO_2$, 2 (Y, Er) O, 26Aq.

Ce sont des rhomboèdres basés, légèrement rosés, très éclatants et se conservant assez bien à l'air.

			Trouvé.	
$12TuO_2 . SiO_2$	81,55		81,21	
2 (Y, Er) O	5,03		5,23	
$8H_2O$	4,13	13.42	4,02	13,26
18Aq	9,29		9,24	
	100,00		99,70	

La forme des cristaux est celle de la figure 26, mais je n'y ai jamais rencontré le rhomboèdre a^4 $(10\bar{1}2)$. Clivage basique très facile.

1 : 1.7282.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*116°37′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	78°32′	78°30

42. 2 [12 Tu O_3. Si O_2] 3 (Y. Er) O, H_2O, 50 Aq.

On obtient ce sel, comme les sels analogues des terres de la cerite, en ajoutant à la solution aqueuse une certaine quantité d'acide nitrique et évaporant vers 30° — 35°. Les cristaux tricliniques assez gros qui se déposent ont une

teinte rose très prononcée. Ils sont très brillants, très limpides et ne s'effleurissent point. Le sel ne perd les dernières molécules de son eau qu'au rouge naissant.

			Trouvé.	
2 [12 Tu O_3. Si O_2]	82.80		82.57	
3 (Y, Er) O	3.83		4.23	
19 H_2O	4.99	13.37	4.84	13.45
32 Aq.	8.38		8.61	
	100.00		100.25	

Les cristaux sont toujours maclés. La forme étant très voisine de la symétrie cubique, les trois axes sont pseudo-quaternaires et la rotation de 90° se fait tantôt autour de l'un, tantôt autour de l'autre, tantôt autour des trois à la fois. La figure 27 représente un des groupements les plus réguliers parmi ceux que j'ai pu observer. Dans ces groupements, il n'y a d'extinction sur aucune face et les axes optiques ne sont visibles nulle part. La biréfringence est très faible.

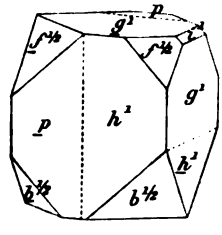


Fig. 27.

Faces observées : $p(001)$ $h^1(100)$ $g^1(010)$ $i^1(011)$ $f^{1/2}(111)$ $b^{1/2}(\bar{1}\bar{1}0)$.

0.9760 : 1 : 0.9967

h^1g^1 (100 010) = *88°26′ ; α = 88°22′
pg^1 (001 010) = *92°20′ ; β = 92°23′
ph^1 (001 100) = *91°46′ ; γ = 91°50′

Angles.		Calculés.	Mesurés.
$f^{1/2}p$	(111 001)	—	*127°20′
$f^{1/2}g^1$	(111 010)	—	*124°50′
$b^{1/2}h^1$	(111 100)	125°25′	125°30′
i^1p	(011 001)	136°15′	136°23′
i^1h^1	(011 100)	90°9′	90°14′
$b^{1/2}f^{1/2}$	$(11\bar{1}\ 111)$	109°12′	—
$b^{1/2}h^1$	$(11\bar{1}\ 100)$	124°52′	124°40′
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 001)$	123°28′	—
g^1h^1	(010 100)	179°14′	179°10′
$g^1\underline{p}$	(010 001)	179°26′	179°18′
$h^1\underline{p}$	(100 001)	179°48′	179°40′

C. — MÉTAUX MAGNÉSIENS

Les silicotungstates des métaux magnésiens se distinguent des silicotungstates des autres métaux bivalents par un certain nombre de caractères très nets. Ils ne forment pas de sels acides de la formule $(2\,[12\,TuO_3\,SiO_2]\,3\,\overset{II}{R}O,\,H_2O,\,n\,Aq$, ce qui les distingue des métaux de la cérite et de l'yttria. Leurs sels neutres donnent un hydrate à 27 Aq commun à tous les membres du groupe, en cristaux rhomboédriques uniaxes négatifs, ce qui les distingue des métaux alcalino-terreux. Ils se rattachent cependant jusqu'à un certain point à ces derniers, car le sel de strontiane possède, comme nous l'avons vu, un hydrate à 27 Aq

qui est géométriquement et optiquement isomorphe avec eux.

Outre l'hydrate à 27 Aq, les sels des métaux magnésiens possèdent un hydrate à 18 Aq remarquable par sa stabilité et la beauté de ses cristaux. Le cuivre et le cadmium, le dernier surtout, qui s'écartent, comme on sait, à bien des égards du groupe magnésien, font seuls exception ici. L'hydrate inférieur de cuivre est à 16 Aq et sa forme est très voisine du sel de strontiane à 17 Aq, celui de cadmium est à 23 Aq, comme l'un des sels de strontiane, mais sa forme est tout à fait différente, quoique triclinique aussi. Le cadmium donne, de plus, un sel moins saturé que le sel bibasique.

Deux des sels neutres, celui de cuivre et celui de zinc, donnent à basse température des hydrates à 29 Aq, mais ces hydrates sont tellement efflorescents que je n'ai pu les mesurer. J'ai pu constater seulement qu'ils étaient rhomboédriques uniaxes négatifs comme l'hydrate à 27 Aq ; ils constituent en quelque sorte un terme de passage aux sels des métaux trivalents que j'étudierai plus loin et pour lesquels l'hydrate à 29 Aq est l'un des hydrates caractéristiques.

Tous les métaux magnésiens donnent des silicotungstates basiques insolubles par double décomposition avec le sel de sodium. Le magnésium seul fait exception, son sel basique est extrêmement soluble et se prend en masse sans donner de cristaux distincts comme les sels basiques de lithium et de calcium.

En résumé, les métaux magnésiens sont caractérisés par *l'absence de silicotungstates sesquibasiques et par des sels neutres à 27 Aq cristallisant en rhomboèdres optiquement négatifs.*

MAGNÉSIUM

Marignac n'a analysé que l'hydrate à 18 Aq, celui qui se forme le plus facilement à la température ordinaire lorsque celle-ci est voisine de 20°. A une température un peu inférieure, on voit se déposer à côté des gros cristaux tricliniques des rhomboèdres basés très nets (fig. 13 - 14) qu'il faut se dépêcher d'analyser et de mesurer, car ils sont extrêmement efflorescents; c'est l'hydrate à 27 Aq.

43. $12\,TuO_3 . SiO_2, 2\,MgO, 27\,Aq$.

		Trouvé.
$12\,TuO_3\,SiO_2$	83.40	—
$2\,MgO$	2.94	—
$27\,Aq$	14.26	14.40
	100.00	

1 : 2.6600

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°2′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°6′	69°8′

Uniaxe négatif.

44*. $12\,TuO_3 . SiO_2\ 2\,MgO, 18\,Aq$.

Cet hydrate forme de magnifiques cristaux qui se con-

servent très bien à l'air. Ils perdent à 105° dix molécules d'eau (5.54 0/0).

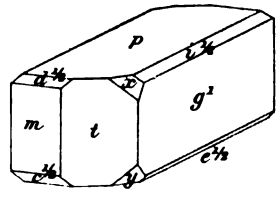


Fig. 28.

Formes observées : $p(001)$ $g^1(010)$ $m(1\bar{1}0)$ $t(110)$ $i^{1/2}(021)$ $d^{1/2}(1\bar{1}1)$ $c^{1/2}(\bar{1}11)$ $y(\bar{1}\bar{3}1)$.

$$0.4068 : 1 : 0.4021$$

$$h^1g^1\ (100\ 010) = 90°9' \ ;\ \alpha = 90°11'$$
$$pg^1\ (001\ 010) = *86°30' \ ;\ \beta = 86°50'$$
$$ph^1\ (001\ 100) = 90°35' \ ;\ \gamma = 90°35'$$

Angles.		Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	135°44′	135°44′
ng^1	$(1\bar{1}0\ 0\bar{1}0)$	—	*112°
tg^1	$(110\ 010)$	—	*112°16′
pt	$(001\ 110)$	—	*89°10′
$pi^{1/2}$	$(001\ 021)$	139°59′	140°
$pc^{1/2}$	$(001\ \bar{1}11)$	132°21′	132°
$pd^{1/2}$	$(001\ 1\bar{1}1)$	—	*134°
py	$(001\ \bar{1}\bar{3}1)$	124°12′	124°30′

Cette forme est, on le voit, extrêmement voisine de la forme des sels acides des terres de la cerite.

Les axes optiques sont visibles à travers g^1 (010). Leur plan fait avec cette face un angle d'environ 16° ; il fait des

angles de 26°30′ et de 64°36′ avec les arêtes $i^{1/2}g^1$ (021 010) et g^1t (010 110). La bissectrice aiguë négative est inclinée de 18° environ vers l'arête g^1t. 2 E = 71°40′. Dispersion faible $\rho > \nu$. Dispersion croisée nette. Biréfringence assez forte.

MANGANÈSE

45. 12 Tu O_3. Si O_2, 2 Mn O, 27 Aq.

C'est l'hydrate qui se dépose en gros cristaux rhomboédriques lorsqu'on cristallise à basse température. Les cristaux sont très efflorescents.

			Trouvé.	
12 Tu O_3. Si O_2	81.92		81.92	
2 Mn O	4.11		4.36	
8 H_2O	4.14	13.99	4.35	14.07
19 Aq	9.85		9.72	
	100.00		100.35	

Rhomboèdres basés (fig. 13-14).

1 : 2.6549

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	($\bar{1}101$ 0001)	—	*108°4′
pp	($\bar{1}101$ $10\bar{1}1$)	69°10′	69°6′

46. 12 Tu O_3. Si O_2, 2 Mn O, 18 Aq.

On obtient cet hydrate en cristallisant au-dessus de 15°. Gros cristaux de la forme de la figure 28.

			Trouvé.	
12 $TuO_2 . SiO_2$	85.93		85.70	
2 MnO	4.30		4.42	
8 H_2O	4.34	9.77	4.29	9.77
10 Aq	5.43		5.48	
	100.00		99.89	

Faces observées : p (001) g^1 (010) m $(1\bar{1}0)$ t (110) $i^{1/2}$ (021) $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$ $c^{1/2}$ $(\bar{1}11)$.

0.4018 : 1 : 0.4088

h^1g^1 (100 010) = 90°57′ ; α = 91°
pg^1 (001 010) = 87°2′ ; β = 87°
ph^1 (001 100) = 90°39′ ; γ = 90°41′

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*136°10′
mp	$(1\bar{1}0\ 001)$	—	*91°30
tp	(110 001)	—	*89°14′
tg^1	(110 010)	—	*112°30′
mg^1	$(1\bar{1}0\ 0\bar{1}0)$	111°20′	—
$pi^{1/2}$	(001 021)	—	*140°
$c^{1/2}p$	$(\bar{1}11\ 001)$	134°42′	131°30′
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}1\ 001)$	133°33′	133°40′

Les axes optiques sont visibles à travers g^1. Leur plan fait avec cette face un angle de 5° 30. Il fait un angle de 35° avec l'arête pg^1 et un angle de 55°41 avec l'arête g^1t $(010\ \bar{1}\bar{1}0)$. La bissectrice aiguë négative et inclinée de 10° environ sur une normale à g^1 vers l'arête g^1t. 2E = 91°30. Dispersion assez forte avec $\rho > \nu$. Dispersion croisée. Biréfringence assez forte.

COBALT

L'hydrate à 27Aq se forme ici plus facilement que dans les sels de magnésie et de manganèse; même à 30° on obtient des cristaux rhomboédriques mélangés en plus ou moins grand nombre aux cristaux tricliniques de l'hydrate inférieur. Cette température paraît être la limite au delà de laquelle il ne peut plus exister.

47. $12TuO_3$. SiO_2, 2CoO, 27 Aq.

Ce sel est très efflorescent, comme tous les silicotungstates magnésiens à 27Aq, moins cependant que le sel de magnésie.

			Trouvé	
$12TuO_3$. SiO_2	81,72		81,50	
2CoO	4,31		4,50	
$7H_2O$	3,63	13,97	3,84	13,97
20Aq.	10,34		10,13	
	100,00		99,97	

La forme des cristaux est celle d'un rhomboèdre basé (fig. 13 et 14).

1 : 2.6760.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*107°56'
pp	(1101 1011)	69°	69°

Uniaxe négatif.

48. $12TuO_3.\ SiO_2,\ 2CoO,\ 18Aq$.

Gros cristaux très limpides de couleur plus foncée que le sel précédent.

			Trouvé.	
$12TuO_3.\ SiO_2$	85,71		85,52	
$2CoO$	4,52		4,70	
$8H_2O$	4,35	9,77	4,40	9,86
$10Aq$	5,42		5,46	
	100,00		100,08	

Faces observées p (001), g^1 (010), m $(1\bar{1}0)$, t (110), $i^{1/2}$ (021), $c^{1/2}$ $(\bar{1}11)$, $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$, x $(\bar{1}\bar{3}1)$ (fig. 28).

0,4067 : 1 : 0,4055.

h^1g^1 (100 010) = 89°20′ ; α = 89°23′
pg^1 (001 010) = *87°8′ ; β = 87°9′
ph^1 (001 100) = 91°10 ; γ = 91°8′

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*135°36′
tg^1	(110 010)	—	*111°34′
tp	(110 001)	—	*90°
mp	$(1\bar{1}0\ 001)$	92°9′	91°54′
$pi^{1/2}$	(001 021)	—	*139°50′
$c^{1/2}p$	$(\bar{1}11\ 001)$	131°37′	131°36′
$c^{1/2}g^1$	$(\bar{1}11\ 0\bar{1}0)$	104°49′	105°
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}0\ 001)$	133°49′	133°40′
xp	$(\bar{1}\bar{3}1\ 001)$	131°57′	131°40′

Axes optiques visibles à travers g^1 (010). Leur plan fait avec la normale à cette face un angle de 10° environ. Il fait avec l'arête pg^1 (001 $0\bar{1}0$) un angle de 32° et un angle de 59°8 avec l'arête g^1t ($0\bar{1}0$ $\bar{1}\bar{1}0$). La bissectrice aiguë négative est inclinée de 12° environ sur la normale à g^1 vers l'arête g^1t. 2E = 92°50. Dispersion assez forte avec $\rho > v$. Dispersion croisée nette. Biréfringence assez forte.

NICKEL

Il donne, comme les métaux précédents, deux hydrates, l'hydrate à 27Aq cristallisant difficilement à basse température.

49. $12TuO_3$. SiO_2, 2NiO, 27 Aq.

Ce sel est excessivement efflorescent.

		Trouvé.
$12TuO_3$. SiO_2	81,72	81,45
2NiO	4,31	4,60
27Aq	13,97	13,80
	100,00	99,85

Rhomboèdres basés. Uniaxes négatifs (fig. 13, 14).

1 : 2,6392.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	($\bar{1}101$ 0001)	—	*108°10′
pp	(1101 $10\bar{1}1$)	69°16′	69°20′

50. $12TuO_3 . SiO_2, 2NiO, 18Aq$.

Grands cristaux entièrement semblables aux hydrates à 18Aq des autres métaux magnésiens et se conservant très bien à l'air. Cet hydrate perd difficilement sa dernière molécule d'eau.

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	85,72		85,50	
$2NiO$	4,52		4,82	
$9H_2O$	4,88	9,76	4,73	9,76
$9Aq$	4,88		5,03	
	100,00		100,08	

Faces observées : p (001), g^1 (010), m $(1\bar{1}0)$, t (110) $e^{1/2}(0\bar{2}1)$, $d^{1/2}(1\bar{1}1)$, x $(\bar{1}\bar{3}1)$, y (131) (fig. 28).

0,4054 : 1 : 0,4166

h^1g^1 (100 010) = 89°28′ ; α = 80°32′
pg^1 (001 010) = *86°47′ ; β = 86°48′
ph^1 (001 100) = 91°8′ ; γ = 91°6′

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*135°47′
tg^1	(110 010)	—	*111°38′
mg^1	$(1\bar{1}0\ 0\bar{1}0)$	112°35′	—
pt	(001 110)	—	*89°51′
pm	$(001\ 1\bar{1}0)$	92°16′	92°10
$e^{1/2}p$	$(0\bar{2}1\ 001)$	140°9′	—
$e^{1/2}d^{1/2}$	$(0\bar{2}1\ 1\bar{1}1)$	134°48	135°
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}1\ 001)$	—	*133°14′
xp	$(\bar{1}\bar{3}1\ 001)$	124°13′	121°6′
yp	(131 001)	121°37′	121°30′

Plan des axes optiques faisant avec une normale à g^1 (010) un angle de 18°. Il fait avec l'arête pg^1 (001 010) un angle de 38° et avec l'arête g^1t (010 $\bar{1}\bar{1}0$) un angle de 53°6′. La bissectrice aiguë négative est inclinée de 10° environ sur la normale à g^1 vers l'arête g^1t. 2E = 97°28′.

Dispersion forte $\rho > \nu$. Dispersion croisée. Biréfringence forte.

CUIVRE

Le silicotungstate de cuivre cristallisé vers 10° donne des rhomboèdres basés extrêmement efflorescents que je n'ai pas pu mesurer et qui renferment 29Aq ; ils sont uniaxes négatifs, peu biréfringents, paraissant d'ailleurs identiques aux rhomboèdres des hydrates à 29Aq propres à tous les métaux trivalents. Au-dessous et jusqu'à 40° il donne l'hydrate à 27Aq. A une température supérieure à 40° on a de très petits cristaux d'un hydrate à 16Aq.

51. $12TuO_3 . SiO_2$, 2CuO, 29Aq.

Ce sel perd rapidement à l'air 11Aq (trouvé : 5,54 0/0 ; théorie : 5,61 0/0)

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	80,68		80,57	
2CuO	4,51		4,67	
$8H_2O$	4,08	14,81	4,20	14,65
21Aq	10,73		10,45	
	100,00		99,89	

82. $12TuO_2, SiO_2, 2CaO, 27Aq$

Sel également très efflorescent, mais moins que le précédent. Il cristallise avec la plus grande facilité.

				Trouvé	
$12TuO_2, SiO_2$		81,81		81,33	
	$2CaO$	4,80		4,00	
	OH_2O	3,10	13,03	3,20	14,01
	$21Aq$	10,83		10,81	
		100,00		99,94	

Gros rhomboèdres basés, unissons négatifs (fig. 13, 14).

$$1 : 2,0700.$$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	(1101 0001)		*107°58′
pp	(1101 1011)	69°4′	69°10′

83. $12TuO_2, SiO_2, 2CaO, 10Aq$

Pour obtenir des cristaux mesurables, il vaut mieux ajouter à la solution aqueuse de l'acide nitrique et évaporer à 30-38°. On a ainsi des tables très minces, il est vrai, mais suffisamment nettes pour permettre la détermination de la forme. Les cristaux sont isomorphes avec les cristaux du sel de strontium à 17Aq (fig. 18). Comme ces derniers, ils sont toujours maclés par hémitropie autour

d'une normale à p (001). Ils ne s'en distinguent que par l'absence du dome octaèdre $b^{m}(\bar{7}11)$ et la présence constante de b^{m} ($\bar{4}43$).

$$1.4002 : 1 : 1.0283 ; \gamma = 84^{\circ}14'.$$

Angles.		Calculés.	Mesurés
ph^{1}	(001 100)	—	*98°46′
$d^{m}p$	(111 001)	-	*130°30′
$d^{m}h^{1}$	(111 100)		*120°20′
$b^{m}p$	($\bar{4}43$ 001)	118°10′	118°10′
$b^{m}h^{1}$	(443 $\bar{1}$00)	117°30′	117°25′

Le plan des axes, qui sont très écartés, est perpendiculaire au plan de symétrie. Je n'ai pu tailler une lame dans ces cristaux extrêmement minces et toujours très maclés.

Quoique l'isomorphisme de deux sels de composition et d'hydratation différentes ne soit pas rare parmi les silicotungstates, j'ai analysé deux produits obtenus de deux façons différentes, l'un de la solution aqueuse à 45° (I), l'autre avec addition d'acide nitrique à 30° (II).

			I		II	
$12TuO_{3}.SiO_{2}$	86,42		86,27		86,33	
$2CuO$	4,83		4,80		5,00	
$7H_{2}O$	3,83	8,75	3,81	8,70	3,61	8,70
$9Aq$	4,92		4,10		5,10	
	100,00		99,77		100,04	

Il ne me paraît donc pas y avoir de doute sur la formule du sel, car l'hydrate à $17Aq$ exigerait 9,23 0 0 d'eau et qu'un écart de 0,5 0 0 est très supérieur aux erreurs possibles dans les pesées.

52. $12TuO_3$. SiO_2, 2CuO, 27Aq.

Sel également très efflorescent, mais moins que le précédent. Il cristallise avec la plus grande facilité.

				Trouvé.	
$12TuO_3$.	SiO_2	81,51		81,33	
	2CuO	4,56		4,60	
	$6H_2O$	3,10	13,93	3,20	14,01
	21Aq	10,83		10,81	
		100,00		99,94	

Gros rhomboèdres basés, uniaxes négatifs (fig. 13, 14).

1 : 2,6706.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*107°58′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°4′	69°10′

53. $12TuO_3$. SiO_2, 2CuO, 16Aq.

Pour obtenir des cristaux mesurables, il vaut mieux ajouter à la solution aqueuse de l'acide nitrique et évaporer à 30-35°. On a ainsi des tables très minces, il est vrai, mais suffisamment nettes pour permettre la détermination de la forme. Les cristaux sont isomorphes avec les cristaux du sel de strontium à 17Aq (fig. 18). Comme ces derniers, ils sont toujours maclés par hémitropie autour

d'une normale à p (001). Ils ne s'en distinguent que par l'absence du demi-octaèdre $b^{1/2}(\bar{1}11)$ et la présence constante de $b^{3/8}$ $(\bar{4}43)$.

$$1.4002 : 1 : 1.0283 ; \gamma = 84°14'.$$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
ph^1	(001 100)	—	*95°46′
$d^{1/2}p$	(111 001)	—	*130°30′
$d^{1/2}h^1$	(111 100)	—	*120°20′
$b^{3/4}p$	$(\bar{4}43$ 001)	118°16′	118°10′
$b^{3/4}h^1$	$(443$ $\bar{1}00)$	117°30′	117°25′

Le plan des axes, qui sont très écartés, est perpendiculaire au plan de symétrie. Je n'ai pu tailler une lame dans ces cristaux extrêmement minces et toujours très maclés.

Quoique l'isomorphisme de deux sels de composition et d'hydratation différentes ne soit pas rare parmi les silicotungstates, j'ai analysé deux produits obtenus de deux façons différentes, l'un de la solution aqueuse à 45° (I), l'autre avec addition d'acide nitrique à 30° (II).

			I		II	
$12TuO_3 . SiO_2$	86,42		86,27		86,33	
$2CuO$	4,83		4,80		5,00	
$7H_2O$	3,83	8,75	3,51	8,70	3,61	8,70
$9Aq$	4,92		5,19		5,10	
	100,00		99,77		100,04	

Il ne me paraît donc pas y avoir de doute sur la formule du sel, car l'hydrate à 17Aq exigerait 9,23 0/0 d'eau et qu'un écart de 0,5 0/0 est très supérieur aux erreurs possibles dans les pesées.

ZINC

Comme le cuivre, le zinc donne à basse température, vers 10°, un hydrate à 29Aq. A la température ordinaire et jusqu'à 25° un hydrate à 27 Aq, au-dessus l'hydrate à 18Aq.

54. $12TuO_3$. SiO_2, 2ZnO, 29Aq.

Ce sont des rhomboèdres basés excessivement efflorescents que je n'ai pu mesurer.

Ils sont uniaxes négatifs.

				Trouvé.	
$12TuO_3$. SiO_2	80,61			»	
2ZnO	4,59			»	
$8H_2O$	4,07	14,80		4,00	14,77
21Aq	10,73			10,77	
	100,00				

55. $12TuO_3$. SiO_2, 2ZnO, 27Aq.

Beaucoup moins efflorescent que le précédent, il donne des cristaux très nets de la forme des figures 13 et 14. Ces cristaux sont uniaxes négatifs.

				Trouvés.	
$12TuO_3$. SiO_2	81,44			—	
2ZnO	4,64			—	
$8H_2O$	3,10	13,92		3,00	13,90
21Aq	10,82			10,98	
	100,00				

1 : 2,6279.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°14′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°18′	69°

56. $12TuO_3.\ SiO_2,\ 2ZnO,\ 18Aq$.

Très gros cristaux se conservant bien à l'air et entièrement semblables à ceux des hydrates correspondants déjà décrits.

				Trouvé.	
$12TuO_3.$	SiO_2	85,40		—	
	$2ZnO$	4,87		—	
	$8H_2O$	4,33	9,73	4,51	9,86
	$10Aq$	5,40		5,35	
		100,00			

Faces observés : p (001), g^1 (010), m $(1\bar{1}0)$, t (110), $i^{1/2}$ (021), $d^{1/2}(1\bar{1}1)$ (fig. 28).

0,4034 : 1 : 0,3911

h^1g^1 (100 010) = 91° ; $\alpha = 91°5'$
pg^1 (001 010) = *86°10′ ; $\beta = 86°6'$
ph^1 (001 100) = 91°22′ ; $\gamma = 91°26'$

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
mt	$(1\bar{1}0\ 110)$	—	*136°
tg^1	(110 010)	—	*112°52′
tp	(110 001)	—	*89°50′
mp	(110 001)	92°41′	92°25′
$i^{1/2}p$	(021 001)	—	*140°32′
$d^{1/2}p$	$(1\bar{1}1\ 001)$	135°21′	135°30′
$d^{1/2}g^1$	$(1\bar{1}1\ 0\bar{1}0)$	107°25′	107°35′

Plan des axes optiques faisant un angle de 12° environ avec une normale à cette face, un angle de 37° environ avec l'arête pg^1 $(001\ 0\bar{1}0)$ et un angle de 54°26′ avec l'arête g^1t $(0\bar{1}0\ \bar{1}\bar{1}0)$. La bissectrice aiguë est inclinée de 14° environ sur la normale à g^1 vers l'arête g^1t. 2E = 92°. Dispersion forte $\rho > \nu$. Dispersion croisée nette. Biréfringence assez forte.

CADMIUM

Le sel neutre donne outre l'hydrate rhomboédrique à 27Aq un hydrate à 23Aq qui n'existe dans aucun des autres sels de la famille magnésienne. Le cadmium est également le seul membre du groupe qui donne un sel acide.

57. $12TuO_3.\ SiO_2.\ 2CdO,\ 27Aq$

On obtient cet hydrate en cristaux très efflorescents lorsqu'on évapore la solution aqueuse à une température inférieure à 30°.

				Trouvé.	
$12TuO_3.\ SiO_2$		79,31		—	
	2CdO	7,14		—	
	$7H_2O$	3,52	13,55	3,69	13,55
	20Aq	10,03		9,86	
		100,00			

1 : 2.6123

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°20′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°25′	69°30′

Uniaxe négatif.

58. $12TuO_3 . SiO_2, 2CdO, 23Aq$

Pour obtenir cet hydrate en cristaux mesurables, le mieux est d'ajouter à la solution de l'acide nitrique et d'évaporer à 30°. Il se dépose ainsi des petits cristaux tricliniques non efflorescents. Leur eau mère donne des cristaux, du sel acide.

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	80,93		80,71	
$2CdO$	7,29		7,42	
$8H_2O$	4,10	11,78	3,95	11,71
$15Aq$	7,68		7,76	
	100,00		99,84	

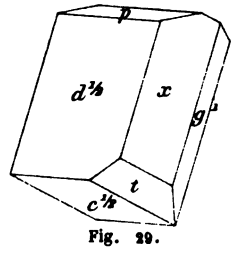


Fig. 29.

Faces observées : g^1 (010), p (001), t (110), $d^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$, $c^{1/2}$ $(\bar{1}11)$, x (131).

Les faces sont peu réfléchissantes et les mesures médiocres.

$$0.3784 : 1 : 0.3207$$

h_1g^1 (100 010) = 89°19′ ; α = 89°31′
pg^1 (001 010) = 88°3′ ; β = 88°7′
ph^1 (001 100) = 96°9′ ; γ = 96°9′

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
tg^1	(110 010)	113°39′	114°
tx	(110 131)	—	*138°16′
pt	(001 110)	95°18′	—
pc^{1n}	(001 $\bar{1}11$)	134° 1′	—
$c^{1n}x$	($1\bar{1}\bar{1}$ 131)	107°18′	107°32′
$c^{1n}d^{1n}$	($\bar{1}11$ $1\bar{1}1$)	—	*94°
$c^{1n}g^1$	($\bar{1}11$ 010)	—	*106°6′
$d^{1n}g^1$	($1\bar{1}1$ $0\bar{1}0$)	—	*107°10′
px	(001 131)	126°40′	126°34′
g^1x	(010 131)	—	*128,36′

Les cristaux, petits et troubles, ne se prêtent pas aux déterminations optiques.

59. $3[12TuO_3 . SiO_2]\ 4CdO,\ 2H_2O,\ 42Aq$.

Lorsqu'on ajoute un grand excès d'acide nitrique à la solution aqueuse et qu'on évapore à 35 — 40°, on obtient un sel acide en prismes basés sans autres modifications. Toutes les faces verticales sont fortement cannelées et la base toujours courbe.

Ils sont probablement tricliniques, car les extinctions sont inégalement inclinées sur toutes les arêtes, mais il m'a été impossible de les mesurer.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	86,74		86,68	
$4CdO$	5,21		5,35	
$22H_2O$	4,025	8,05	4,02	8,15
$22Aq$	4,025		4,13	
	100,00		100,18	

D. — AUTRES MÉTAUX BIVALENTS

MERCURE

60. $12TuO_3.\ SiO_2,\ 2HgO,\ 15Aq.$

On peut dissoudre facilement à chaud deux molécules de HgO dans la solution aqueuse de 1 molécule d'acide silicotungstique. On prépare également ce sel en dissolvant à chaud dans de l'acide nitrique concentré le silicotungstate mercureux décrit plus haut sous le n° 17. On obtient ainsi un sel excessivement soluble qui se dépose par l'évaporation à 25° en cristaux tricliniques assez gros, mais généralement plus ou moins troubles.

Son analyse a été faite en pesant successivement la perte de poids à 105°, à 250° et au rouge. J'ai eu ainsi :

			Trouvé.	
$12TuO_3\ SiO_2$.	80,21		80,16	
2HgO	12,18		12,15	
$5H_2O$	2,54	7,61	2,64	7,69
10Aq	5,07		5,05	
	100,00		100,00	

La solution de ce sel se décompose par l'ébullition; il se dépose un sel basique, et la liqueur surnageante donne par évaporation de l'acide silicotungstique.

Les cristaux ont l'apparence de prismes quadratiques portant une troncature sur deux de leurs angles.

Faces observées : p (001), h^1 (100), g^1 (010), $b^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$.

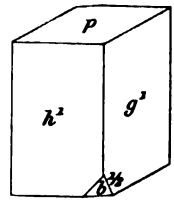


Fig. 30.

0.9848 : 1 : 1.0191

h^1g^1	(100 010)	= *91°20′;	α = 90°40′
pg^1	(001 010)	= *97°50′;	β = 97°40′
ph^1	(001 100)	= *94°24′;	γ = 94°22′

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 001)$	—	*115°14′
$b^{1/2}g^1$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 0\bar{1}0)$	—	*125°4′
$b^{1/2}h^1$	$(\bar{1}\bar{1}1\ \bar{1}00)$	127°51′	127°50′

Si l'on échange p (001) et h^1 (100) et si l'on prend $b^{1/2}$ pour x $(\bar{1}\bar{3}1)$, on a un réseau assez voisin de celui des sels de la série magnésienne à 18Aq. Il devient en effet :

0.3282 : 1 : 0.3364

h^1g^1	= 82°10′;	α = 82°20′
pg^1	= 80°40′;	β = 89°20′
ph^1	= 94°24′;	γ = 94°22′

PLOMB

L'oxyde de plomb se comporte d'une façon particulière à l'égard de l'acide silicotungstique. Lorsqu'on sature à chaud ou même à froid une molécule de cet acide par 2 molécules de carbonate de plomb, on obtient une liqueur parfaitement limpide mais qui commence à se troubler au bout de quelques instants, et finit par déposer du jour au lendemain la majeure partie du plomb à l'état de sel basique excessivement peu soluble et n'ayant aucune apparence cristalline. Ce sel se redissout à chaud lorsqu'on ajoute un petit excès d'acide silicotungstique et donne par la concentration et le refroidissement ou l'évaporation sur l'acide sulfurique de gros cristaux du sel neutre.

Il ne paraît pas exister de sel acide, du moins ne s'en forme-t-il pas lorsqu'on augmente dans la liqueur la proportion d'acide silicotungstique.

Si on ajoute à la solution de l'acide nitrique, il se dépose du nitrate de plomb fort peu soluble, comme on sait, dans une liqueur acide.

61. $12TuO_3$. SiO_2, $4PbO$, $20Aq$.

Le sel a cette composition lorsqu'il a été séché à l'air. A 100°, il ne retient plus que deux molécules d'eau. L'analyse a été faite en mettant la poudre blanche en suspension dans l'eau et ajoutant à la liqueur de l'acide sulfurique, puis de l'alcool. Le liquide filtré est évaporé, et le résidu calciné donne l'acide silicotungstique. Les résultats obtenus ne sont pas très exacts, ce qui tient à ce que l'acide sulfu-

rique ne déplace que difficilement, même à chaud, l'acide silicotungstique, et que le silicotungstate basique de plomb est extrêmement peu soluble dans l'alcool. Les chiffres de l'analyse et surtout le dosage de l'eau ne laissent cependant aucun doute sur la formule.

			Trouvé.	
$12TuO_3$. SiO_2	69,43		68,30	
$4PbO$	21,78		22,86	
$2H_2O$	0,88	8,79	1,12	8,89
$18Aq$	7.91		7,77	
	100,00		100,03	

62. $12TuO_3$. SiO_2, $2PbO$, $21Aq$.

J'ai expliqué plus haut les conditions de formation de ce sel, qui ne peut être recristallisé qu'à l'aide d'un petit excès d'acide silicotungstique. Les cristaux déposés à froid ou à 30 — 40° ont la même quantité d'eau ; il ne semble donc pas exister d'hydrate inférieur, mais il se pourrait qu'il en existe un supérieur que je n'ai pu obtenir par suite de la température ambiante trop élevée au moment où j'avais ce sel entre les mains.

Les cristaux, très limpides et très brillants, tant qu'ils sont dans l'eau mère, se fendillent et deviennent ternes sitôt qu'ils en sont sortis, on éprouve donc une grande difficulté à les mesurer avec quelque précision. Abandonnés à l'air, ils perdent 11Aq ou 5,54 0/0 (théorie 5,39 0/0) et tombent en poussière.

			Trouvé.	
$12TuO_3 . SiO_2$	77,54		77,80	
$2PbO$	12,16		12,18	
$7H_2O$	3,43	10,30	3,50	10,40
$14Aq$	6,87		6,90	
	100,00		100,38	

L'analyse a été faite en dissolvant le sel dans très peu d'eau, ajoutant du nitrate mercureux et chauffant la liqueur pendant quelques instants.

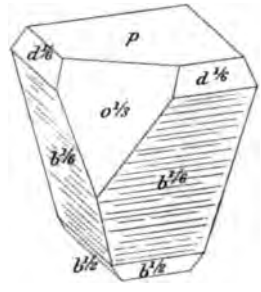


Fig. 31.

Faces observées : p (001), $o^{1/3}$ (301), $b^{1/2}$ ($\bar{1}\bar{1}1$), $b^{1/6}$ ($\bar{3}31$), $d^{1/6}$ (331).

Les faces $b^{1/6}$ sont toujours fortement striées parallèlement à leur intersection avec la base.

$$1.7963 : 1 : 1.1203 ; \gamma = 81°35'.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés
$d^{1/6}d^{1/6}$ ($3\bar{3}1$ 331)	68° 4′	67°55
$d^{1/6}p$ (331 001)	—	*108°30′
$b^{1/6}b^{1/6}$ ($3\bar{3}1$ $33\bar{1}$)	61°44′	61°48′
$b^{1/6}p$ ($33\bar{1}$ $00\bar{1}$)	—	*100°48′
$b^{1/2}b^{1/2}$ ($1\bar{1}\bar{1}$ $11\bar{1}$)	89°28′	89°40′
$b^{1/2}p$ ($11\bar{1}$ $00\bar{1}$)	125°36′	125°40′
$o^{1/3}p$ (301 001)	—	*124°32
$o^{1/3}d^{1/6}$ (301 331)	124° 2′	—

On remarquera que cette forme quoique clinorhombique, est extrêmement voisine de la forme rhomboédrique propre aux sels du lithium, du calcium et du baryum à 24Aq. Les deux rhomboèdres font avec la base des angles voisins de 108°30′ et 124°, par conséquent semblables aux angles $d^{26}p$ d'une part et $b^{16}p$ et $o^{18}p$ de l'autre.

Il m'a été impossible de déterminer avec quelque exactitude les constantes optiques, tant les cristaux sont instables et tant ils deviennent fragiles dès qu'ils se sont fendillés. Tout ce que je puis dire, c'est que le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie, la bissectrice aiguë négative peu inclinée sur la normale à o^{18} et les axes très écartés. La biréfringence est assez forte.

MÉTAUX TRIVALENTS

Les silicotungstates des sesquioxydes présentent un ensemble de caractères qui ne permet pas de les confondre avec les sels des métaux bivalents. Le premier et le plus important de ces caractères est l'hydratation des sels neutres. Tous les sesquioxydes sans exception donnent en effet à la température ordinaire un sel neutre à 31Aq (rapporté à 1 molécule d'acide), cristallisant dans le système cubique. A une température un peu supérieure 30-35° ils donnent tous aussi un hydrate à 29Aq identique par sa forme cristalline aux hydrates à 27Aq de la série magnésienne. Le fer seul fait exception, mais l'exception n'est peut-être qu'apparente et ne tient qu'aux conditions difficilement réalisables dans lesquelles l'hydrate à 29Aq se produit. Ces conditions sont renfermées dans des limites très étroites, car tandis que pour tous les autres sels de la série, il existe un écart de température très considérable entre la formation du sel cubique et du sel clinorhombique, dans le sel de fer les deux formes se déposent parfois en même temps.

A une température encore plus élevée, ou mieux par addition d'acide nitrique ils donnent généralement un hydrate à 20Aq de forme clinorhombique.

Tous sans exception, ils donnent des sels basiques excessivement solubles et incristallisables, par simple dissolution de l'oxyde correspondant dans le sel neutre. Tous ils se comportent d'une façon singulière à l'égard de l'ammoniaque, comme Marignac l'a remarqué pour l'alumine. L'am-

moniaque en effet y détermine un précipité facilement soluble dans un excès du précipitant et la solution évaporée donne un sel cristallisé très basique dans lequel on trouve de l'ammoniaque en même temps que le sesquioxyde métallique. Aucun des silicotungstates des sesquioxydes ne donne de sel acide, quelle que soit la quantité d'acide nitrique ajoutée, et quelle que soit la température de cristallisation.

En prenant en considération ces propriétés très caractéristiques, nous devons ranger la glucine parmi les sesquioxydes. Comme eux elle donne un sel basique par dissolution de l'hydroxyde. Dans le sel neutre, comme eux elle a un hydrate cubique à 31Aq, un hydrate rhomboédrique à 29Aq ; comme eux enfin elle n'a pas de sel acide. Elle garde pourtant ici, comme dans toutes ses autres combinaisons, son individualité propre; elle n'a pas d'hydrate à 20Aq, mais donne, dans les conditions où cet hydrate se forme pour tous les autres sesquioxydes, un sel à 15Aq d'une tout autre forme. Elle est donc parmi les sesquioxydes ce que le cadmium et le cuivre sont dans la série magnésienne, ce que la lithine est dans le groupe des terres alcalino-terreuses, ce que le didyme est dans le groupe des terres de la cerite. Cette conclusion n'eût soulevé anciennement aucune objection. Tout le monde acceptait la trivalence du glucinium, et la formule GlO proposée jadis par M. Awdeyeff restait à l'état d'opinion isolée ne s'appuyant sur aucun argument de quelque valeur. Depuis la grande vogue de la classification de M. Mendeléeff, la trivalence du glucinium est devenue une hérésie qu'on est mal venu de soutenir. Comment la glucine serait-elle Gl_2O_3 puisque sous cette forme elle ne trouve aucune place dans le « système périodique » ? Quelque étrange que soit un semblable raisonnement, il triompha sans résistance, et la formule

d'Awdeyeff, tirée de l'oubli, fut adoptée sans aucune autre preuve à l'appui. Ce n'est que plus tard qu'on songea à chercher quelque argument plus sérieux et surtout plus scientifique, que celui tiré des besoins d'une classification. La première tentative ne fut pas encourageante, la chaleur atomique du glucinium donnait tort au système périodique. (Nilsson et Petterson.)

Il est vrai que M. Reynolds avait trouvé presque en même temps un nombre très différent et donnant raison à la formule d'Awdeyeff; après une polémique assez vive le résultat resta indécis. On fut plus heureux avec la densité de vapeur du chlorure déterminé par Nilsson et Petterson. Le fait seul de la volatilité du chlorure semblait devoir être un argument en faveur de la trivalence du glucinium, le nombre obtenu par les savants suédois confirmait pourtant la formule GlO. Dans toute autre circonstance on n'eût accepté ce nombre qu'avec une extrême réserve car il était la moyenne d'essais fort peu concordants et que certaines expériences s'en éloignaient notablement; on l'accepta pourtant sans aucune hésitation.

Les expériences de M. Nilsson et Petterson n'ont du reste plus qu'un intérêt historique. Plus récemment, M. A. Combes a déterminé la densité de vapeur de l'acetylacetonate de glucinium ; elle correspond très nettement cette fois à la bivalence du glucinium.

Deux ordres de fait contradictoires se trouvent donc en présence. D'une part la densité de vapeur qui n'est un argument décisif qu'à la condition de considérer l'hypothèse d'Avogadro comme une vérité hors de contestation; d'autre part l'ensemble des propriétés chimiques du glucinium. La glucine se comporte en effet comme tous les sesquioxydes. Après calcination, elle devient insoluble dans les acides les plus forts, l'acide sulfurique bouillant

excepté, elle donne des combinaisons haloïdes volatiles, un oxalate soluble, des sels neutres facilement dissociables par l'eau; sa chaleur de neutralisation est très voisine de celle de l'aluminium (Thomson) qu'elle remplace en toutes proportions dans un grand nombre de silicates obtenus par synthèse (Hautefeuille). A ces arguments déjà connus et dont on fait vraiment trop bon marché, vient s'ajouter l'argument que les silicotungstates apportent. Cet argument d'ordre purement chimique et qui n'emprunte rien à aucune hypothèse me paraît être singulièrement instructif. Quelque prévenu qu'on soit et quelque théorie qu'on ait, il ne me semble pas possible en effet, en étudiant les sels de l'acide silicotungstique, de placer le glicinium autre part que dans le groupe qui comprend les combinaisons incontestablement trivalentes, de l'aluminium, du fer, du chrome et du gallium.

GLUCINIUM

63. $3[12TuO_3 . SiO_2]\ 2Gl_2O_3 . 93Aq$.

Ce sel excessivement soluble se dépose lorsqu'on évapore au-dessous de 45°. Il donne de gros octaèdres sans autres modifications ; ces octaèdres sont absolument isotropes. Le sel est très efflorescent.

			Trouvé.	
$2[12TuO_3 . SiO_2]$	82,37		82,47	
$2Gl_2O_3$	1,46		1,68	
$27H_2O$	4,70	16,17	4,50	16,01
66Aq	11,47		11,51	
	100,00		100.16	

64. $3[12\,TuO_3.\,SiO_2]\,2Gl_2O_3,\,87Aq$.

C'est l'hydrate qui se forme au-dessus de 45°. Mais il vaut mieux ajouter à la solution une petite quantité d'acide nitrique et évaporer à une température plus basse vers 30°. On obtient ainsi des cristaux en apparence identiques aux précédents, mais ils sont en réalité rhomboédriques et se conservent mieux à l'air que les précédents.

			Trouvé.	
$3[12\,TuO_3.\,SiO_2]$	83,24		83,10	
$2Gl_2O_3$	1,48		1,60	
$27H_2O_3$	4,75	15,28	5,05	15,49
60Aq	10,53		10,44	
	100,00		100,19	

La forme des cristaux est celle des figures 13 et 14.

1 : 2,4282

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°38′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	70°40′	70°45′

Uniaxe négatif, tres faiblement biréfringent.

65. $3[12TuO_3.\,SiO_2]\,2Gl_2O_3,\,45Aq$.

Lorsqu'on ajoute à la solution une quantité plus grande d'acide nitrique et qu'on évapore à 30° on obtient des

prismes quasiquadratiques, généralement assez petits et qu'il est impossible de sortir de l'eau mère sans qu'ils deviennent mats à la surface par la formation d'un hydrate supérieur. Pour leur conserver leur éclat il faut décanter la liqueur et laisser les cristaux se dessécher à la température à laquelle ils se sont formés.

Les prismes ne portent aucune modification et je n'ai pu déterminer le paramètre vertical. Optiquement ils sont assez biréfringents, uniaxes ou presque uniaxes, positifs et souvent composés de deux à quatre individus dans lesquels les extinctions se font suivant les diagonales du carré.

Le sel n'est pas efflorescent.

		Trouvé.
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	89,86	89,71
$2Gl_2O_3$	1,60	1,70
45Aq	8,54	8,64
	100,00	100,05

ALUMINIUM

66*. $3[TuO_3 . SiO_2] 2Al_2O_3 . 93 Aq$.

Cet hydrate décrit par Marignac, se dépose à la température ordinaire et donne de gros cristaux octaédriques isotropes. Il est très efflorescent et il perd à 105° 66 Aq (11,41 0/0).

67. $3[12.TuO_3 . SiO_2] 2Al_2O_3$, 87 Aq.

On l'obtient en cristallisant vers 35° ou mieux en ajoutant

à la solution un peu d'acide nitrique et évaporant à 18°-20°. Gros rhomboèdres à faces peu planes et donnant d'assez mauvaises mesures. Le sel s'effleurit moins que le sel précédent.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	82,80		82,57	
$2Al_2O_3$	2,00		1,98	
$27H_2O$	4,71	15,20	4,77	15,20
60Aq	10,49		10,43	
	100,00		99,75	

Les rhomboèdres basés ont la forme des figures 13, 14.

1 : 2,6653.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108°
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°6′	68°50′

Uniaxe négatif, faiblement biréfringent.

68. $3[12TuO_3 . SiO_2]\,2Al_2O_3$, 60 Aq.

C'est l'hydrate qui se dépose lorsqu'on ajoute à la solution de l'acide nitrique et qu'on évapore vers 35°. Les cristaux clinorhombiques sont rarement bien formés et leurs faces peu planes. Ils se conservent bien à l'air, mais finissent cependant par devenir troubles à la longue.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	86,90		86,70	
$2Al_2O_3$	2,10		2,11	
$23H_2O$	4,22	11,00	4,41	11,32
37Aq	6,78		6,91	
	100,00		100,13	

Faces observées : p (001) h^1 (100) g^1 (010) $d^{1/2}$ (111) $b^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$.
La figure 32 représente la forme des cristaux.

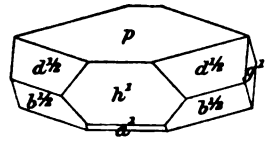


Fig. 32.

$$0{,}8521 : 1 : 1{,}0894; \quad \gamma = 73°20'.$$

	Angles.	Calculés	Mesurés.
ph^1	(001 100)	—	*106°40′
$pd^{1/2}$	(001 111)	—	*130°20′
$d^{1/2}d^{1/2}$	$(1\bar{1}1\ 111)$	—	*120°44′
$b^{1/2}b^{1/2}$	$(1\bar{1}1\ \bar{1}11)$	105°46′	106°
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}11\ 001)$	111°29′	111°20′

CHROME

Le sel de chrome donne comme le sel d'aluminium trois hydrates, tous trois de couleur violette tellement foncée que les cristaux paraissent tout à fait opaques même sous une faible épaisseur, surtout le sel cubique.

69. $3[12TuO_3 . SiO_2]\ 2Cr_2O_3, 93\,Aq.$

Cet hydrate cristallise en gros octaèdres isotropes et très efflorescents lorsqu'on évapore la solution au-dessous de 25°.

				Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	81,17			80,83	
$2Cr_2O_3$	2,91			3,11	
$27H_2O$	4,62	15,92		4,42	15,93
66Aq	11,30			11,51	
	100,00			99,87	

70. $3[12TuO_3 . SiO_2] 2Cr_2O_3, 87Aq$.

A partir de 25° on trouve dans le cristallisoir, à côté des cristaux octaédriques de l'hydrate précédent, des rhomboèdres basés qu'on reconnaît à première vue par leur couleur moins foncée et leur plus grande transparence. Ils sont beaucoup moins efflorescents.

				Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	82,01			81,83	
$2Cr_2O_3$	2,94			3,25	
$27H_2O$	4,67	15,05		4,41	14,78
60Aq	10,38			10,37	
	100,00			99,86	

Rhomboèdres basés (fig. 13, 14). Uniaxe négatif, très faiblement biréfringent.

1 : 2,5354.

	Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1	$(\bar{1}101\ 0001)$	—	*108° 4′
pp	$(\bar{1}101\ 10\bar{1}1)$	69°10′	69°16′

71. $3[11TuO_3 . SiO_2]\ 2Cr_2O_3, 60Aq$.

Pour obtenir cet hydrate il faut ajouter à la solution de l'acide nitrique et évaporer à 30°. Si l'on veut avoir des cristaux mesurables, il faut décanter l'eau mère et laisser sécher à 30°.

Assez gros cristaux clinorhombiques presque opaques se conservant très bien à l'air.

		Trouvé.
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	86,03	85,75
$2CrO_3$	3,08	3,09
60Aq	10,89	11,00
	100,00	99,84

Faces observées : p (091) h^1 (100) g^1 (010) a^1 $(\bar{1}01)$ $d^{1/2}$ (111) $b^{1/2}$ $(\bar{1}\bar{1}1)$ (fig. 32).

$$0,8658 : 1 : 1,0798 ; \quad \gamma = 73°44'.$$

Angles.		Calculés.	Mesurés.
ph^1	(001 100)	106°16′	106°20′
a^1p	$(\bar{1}01\ 001)$	118°31′	118°42′
$b^{1/2}b^{1/2}$	$(\bar{1}\bar{1}1\ \bar{1}11)$	—	*105°28′
$b^{1/2}p$	$(\bar{1}\bar{1}1\ 001)$	—	*112°20′
$b^{1/2}h^1$	$(11\bar{1}\ 100)$	124°25′	124°20′
$d^{1/2}d^{1/2}$	$(1\bar{1}1\ 111)$	120°14′	120°20′
$d^{1/2}p$	(111 001)	—	*130°26′
$d^{1/2}h^1$	(111 100)	137°14′	137°20′

FER

L'hydrate cubique à 93Aq est extrêmement stable dans le sel de fer, et se dépose aussi bien à la température ordinaire qu'aux températures les plus élevées qu'on puisse pratiquement atteindre. Si l'on ajoute à la solution de l'acide nitrique et qu'on évapore à 15-20°, on obtient, suivant la quantité d'acide ajoutée, soit l'hydrate à 93Aq seul, soit mélangé aux cristaux clinorhombiques de l'hydrate à 60Aq. Malgré de nombreux essais je n'ai pu obtenir l'hydrate intermédiaire, qui existe cependant probablement, car il se forme sans difficulté si l'on ajoute au sel de fer une certaine quantité du sel d'alumine.

72. $3[12TuO_3.\ SiO_2]\ 2Fe_2O_3,\ 93Aq$.

Gros cristaux légèrement jaunâtres, très efflorescents et complètement isotropes.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3.\ SiO_2]$	81,06		81,08	
$2FerO_3$	3,04		3,10	
$24H_2O$	4,10	15,90	3,93	15,79
69Aq	11,80		11,86	
	100,00		100,06	

73. $3[12TuO_3.\ SiO_2]\ 2Fe_2O_3,\ 60Aq$.

Cristaux d'un jaune de soufre se conservant assez bien

à l'air; à la longue ils deviennent pourtant troubles, se fendillent et se brisent sous le moindre choc.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	85,90		85,83	
$2Fe_2O_3$	3,22		3,16	
$23H_2O$	4,12	10,88	4,24	11,08
37Aq	6,76		6,84	
	100,00		100,01	

Faces observées : p (001) h^1 (100) g^1 (010) $d^{1/2}$ (111) $b^{1/2}$ (111) (fig. 32).

$$0,8465 : 1 : 1,0897; \quad \gamma = 73°20'.$$

Angles.		Calculés.	Mesurés.
h^1p	(001 100)	—	*106°40′
$b^{1/2}b^{1/2}$	($\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}11$)	—	*106°
$b^{1/2}p$	($\bar{1}\bar{1}1$ 001)	—	*111°20′
$b^{1/2}h^1$	($11\bar{1}$ 100)	125°13′	125°
$d^{1/2}d^{1/2}$	($1\bar{1}1$ 111)	120°56′	—
$d^{1/2}p$	(111 001)	130°17′	130°

GALLIUM

Grâce à l'extrême obligeance de M. Jungfleisch, j'ai pu avoir assez de ce métal si rare pour préparer plus de 60 grammes de silicotungstate. Ce sel donne comme les sels d'aluminium, de chrome et de fer trois hydrates très bien cristallisés.

74. $3[12TuO_3 . SiO_2]\ 2Ga_2O_3,\ 93Aq$.

C'est l'hydrate qui le dépose quelle que soit la température à laquelle on évapore la solution aqueuse du sel. Il forme de gros octaèdres parfaitement isotropes et très efflorescents.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	80,70		80,38	
Ga_2O_3	3,55		3,54	
$23H_2O$	3,84	15,75	4,09	16,00
70Aq	11,91		11,91	
	100,00		99,92	

75. $3[12TuO_3 . SiO_2]\ 2Ga_2O_3,\ 87Aq$.

Pour obtenir ce sel il faut ajouter de l'acide nitrique à la solution et cristalliser à 20°. Il se dépose ainsi de gros rhomboèdres très limpides et à faces refléchissantes. Ils sont efflorescents mais moins cependant que le sel précédent.

			Trouvé.	
$3[12TuO_3 . SiO_2]$	81,86		81,66	
$2Ga_2O_3$	3,59		3,35	
$27H_2O$	4,64	14,95	4,51	14,74
60Aq	10,31		10,23	
	100,00		99,75	

Rhomboèdres basés *(fig. 13-14)*.

1 : 2,6346.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
pa^1 ($\bar{1}101$ 0001)	—	*108°12′
pp ($\bar{1}101$ $10\bar{1}1$)	69°15′	69°16′

Uniaxe négatif. Très peu biréfringent.

76. $3[12TuO_3.\ SiO_2]$, $2Ga_2O_3$, 60Aq.

Les eaux mères de l'hydrate précédent, évaporées à 30°, donnent d'assez gros cristaux clinorhombiques toujours troubles et à faces peu réfléchissantes.

			Trouvé.	
$3[15TuO_3.\ SiO_2]$	85,42		85,55	
$2Ga_2O_3$	3,77		3,75	
$24H_2O$	4,32	10,81	4,47	11,11
36Aq	6,49		6,64	
	100,00		100,41	

Faces observées : p(001), h^1(100), g^1(010), $d^{1/2}$(111), $b^{1/2}$($\bar{1}\bar{1}1$), (fig. 32).

0,9057 : 1 : 1,1585; = 74°20′.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
ph^1 (001 100)	—	*104°20′
$b^{1/2}b^{1/2}$($\overline{111}$ $\bar{1}11$)	102°42′	103°
$pb^{1/2}$ (001 $\bar{1}11$)	—	*111°30′
$h^1b^{1/2}$(100 $11\bar{1}$)	—	*124°24′
$d^{1/2}d^{1/2}$($1\bar{1}1$ 111)	117°6′	—
$pd^{1/2}$ (001 111)	129°	129°10′

URANIUM

La sûreté et la netteté des indications que l'acide silicotungstique m'avait données sur la valence jusqu'ici douteuse de certains éléments, me faisait espérer la solution fort incertaine encore, quoiqu'on en pense généralement, de la question du poids atomique de l'uranium.

Le nombre de 120 devait-il être doublé comme l'a proposé M. Mendeléeff, ou bien l'ancienne façon d'envisager les choses était-elle la bonne? Il y a plus. Avec l'ancien ou le nouveau poids atomique l'oxyde supérieur de l'uranium peut être conçu de deux manières différentes. Avec U = 120 comme $\overset{III}{U_2}O_3$, ou bien $(\overset{I}{U}O)_2O$, avec U = 240, comme $\overset{VI}{U}O_3$ ou bien $(\overset{II}{U}O_2)O$. En d'autres termes l'uranium entre-t-il dans les sels comme métal avec sa valence propre, ou bien comme radical complexe, comme *uranyle* mono ou bivalent?

Je ne pouvais me servir que de l'oxyde uranique, l'oxyde uraneux s'oxydant immédiatement au dépens de l'acide silicotungstique. Mais la détermination de la formule de l'un devait nécessairement fixer la formule de l'autre, et je pensais que les silicotungstates présentaient assez de types divers pour permettre de classer avec certitude la valence de l'oxyde supérieur de l'uranium. Mon espoir a été en grande partie déçu, car je me suis heurté à une difficulté tout à fait inattendue.

Lorsqu'on ajoute à la solution de 1 molécule d'acide silicotungstique des quantités progressivement croissantes d'azotate d'urane, qu'on évapore la solution pour chasser l'acide azotique, qu'on reprend par l'eau chaude et qu'on cristallise soit par refroidissement, soit par évaporation,

à la température ordinaire, on obtient une série de sels de plus en plus colorés, tous admirablement cristallisés, en gros octaèdres parfaitement isotropes. Dans ces sels, le rapport entre l'acide et la base est éminemment variable, tandis que le rapport entre l'acide et l'eau demeure à peu près constant comme on le voit dans ce tableau qui résume les sept composés que j'ai analysés.

	Acide.	Base	Eau.
A	1	4/9	29 2/3
B	1	1/2	29 1/2
C	1	5/9	29 1/3
D	1	2/3	29
E	1	1	29 1/3
F	1	5/3	30
G	1	2	30 1/3

Il semble, au premier abord, qu'il soit très difficile d'interpréter tous ces composés si divers par des formules rationnelles. Pourtant une considération simple va nous permettre de nous orienter au milieu de ce dédale.

L'isomorphisme parfait de tous ces sels nous oblige à admettre qu'ils ont tous la même hydratation. Cela étant, il est clair que c'est le sel qui, à l'analyse, a donné le moins d'eau qui doit être le sel neutre, puisque tous les autres, basiques ou acides doivent renfermer de l'eau de constitution, en plus de l'eau de cristallisation. Ceci nous force à rejeter la possibilité de l'existence dans ces composés d'un radical uranyle (UO) ou (UO_2). En effet, l'oxyde deviendrait $(UO)_2O$ ou $(UO_2)O$ et le sel neutre serait le sel G, c'est-à-dire celui qui a le plus d'eau.

L'oxyde uranique a donc certainement dans les silicotungstates l'une des deux formules U_2O_3 ou UO_3, mais nous

n'avons aucun argument décisif en faveur de l'une ou de l'autre. En effet, les métaux trivalents donnent tous, il est vrai, comme je l'ai montré, des sels cubiques, mais ils sont à 31Aq; ils donnent bien tous aussi des hydrates à 29Aq, mais ces hydrates sont rhomboédriques non cubiques. D'autre part, aucun trioxyde connu ne donne de sels avec l'acide silicotungstique.

Pourtant si l'on songe à l'extrême invraisemblance d'un trioxyde donnant une série de sels basiques très solubles et très bien cristallisés, et si l'on tient compte de l'isomorphisme du sulfate uraneux et du sulfate de thorium dont nous avons constaté plus haut la bivalence, on n'hésitera pas à se ranger à l'ancienne opinion à admettre 120 pour poids atomique de l'uranium et U_2O_3 pour la formule de son oxyde supérieur.

Dans cette façon de voir le sel neutre serait le sel *D* et aurait pour formule $3[12TuO_3 . SiO_2]2U_2O_3$, 87Aq. Les sels acides *A*,*B*,*C* seraient des mélanges de ce sel neutre avec un sel acide $3[12TuO_3 . SiO_2]U_2O_3$, $3H_2O$, 87Aq qui semble ne pas pouvoir exister en liberté, car le sel *A* se dépose en même temps que l'excès de l'acide silicotungstique. Les sels basiques seraient formés par addition de une ou plusieurs molécules de U_2O_3, H_2O au sel neutre. Quoique cette interprétation paraisse grandement probable et que les analyses concordent très bien avec les formules, il n'en reste pas moins ce fait curieux, et je crois unique dans son genre, d'une série de sels extrêmement différents par leur composition et possédant cependant tous la même forme cristalline.

A

$3(12TuO_3.\ SiO_2)2U_2O_3,\ 87Aq + 2[3(12TuO_3.\ SiO_2)U_2O_3,\ 3H_2O,\ 87Aq]$.

C'est le sel le plus acide qu'on puisse obtenir.

En effet, à côté des cristaux jaune pâle du sel, on observe de gros octaèdres quadratiques parfaitement blancs de l'acide silicotungstique à 31Aq.

		Trouvé.
$9(12TuO_3.\ SiO_2)$	81,12	81,16
$4U_2O_3$	3,65	3,09
267Aq	15,23	15,15
	100,00	100,00

B

$3(12TuO_3.\ SiO_2)2U_2O_3,\ 87Aq + 3(12TuO_3.\ SiO_2)U_2O_3,\ 3H_2O,\ 87Aq$.

			Trouvé.	
$6(12TuO_3.\ SiO_2)$	80,82		80,95	
$3U_2O_3$	4,09		4,03	
$45H_2O$	3,84	15,09	3,82	15,01
132Aq	11,25		11,19	
	100,00		99,99	

C

$2[3TuO_3.\ SiO_2)2U_2O_3,\ 87Aq] + 3(12TuO_3.\ SiO_2)U_2O_3,\ 3H_2O,\ 87Aq$.

		Trouvé
$9(12TuO_3 . SiO_2)$	80,52	80,31
$5U_2O_3$	4,53	4,52
264Aq	14,93	15,44
	100,00	100,27

D

$3(12TuO_3 . SiO_2)2U_2O_3$, 87Aq.

			Trouvé.	
$3(12TuO_3 . SiO_2)$	79,93		79,57	
$2H_2O_3$	5,39		5,53	
$27H_2O$	4,57	14,68	4,65	14,74
60Aq	10,11		10,09	
	100,00		99,84	

E

$3(12TuO_3 . SiO_2)2U_2O_3$, $U_2O_3H_2O$, 87Aq.

		Trouvé.
$3(12TuO_3 . SiO_2)$	77,85	77,66
$3U_2O_3$	7,88	7,92
88Aq	14,27	14,40
	100,00	99,97

F

$3(12TuO_3 . SiO_2)2U_2O_3$, $3U_2O_3H_2O$, 87Aq.

		Trouvé.
$3(12TuO_3 . SiO_2)$	73,60	73,40
$5U_2O_3$	12,42	12,71
90Aq	13,98	14,04
	100,00	100,15

G

$3(12TuO_3 . SiO_2)2U_2O_3, 4U_2O_3H_2O, 87Aq.$

		Trouvé.
$3(12TuO_3 . SiO_2)$	71,71	71,51
$6U_2O_3$	14,52	14,67
91Aq	13,77	13,82
	100,00	100,00

On ne parvient pas à obtenir un sel plus basique. Lorsqu'on ajoute une quantité plus grande de nitrate uranique, l'acide nitrique n'est plus chassé par la chaleur et le nitrate en excès cristallisé à côté du silicotungstate quand la liqueur est devenue tout à fait sirupeuse.

Il existe pour ces sels un autre hydrate qui se dépose par l'évaporation de leur solution à des températures supérieures à 40°, mais la liqueur devient alors tellement visqueuse qu'il est impossible de séparer les cristaux de leur eau mère et par conséquent de les analyser avec quelque chance d'aboutir à un résultat précis. Examinés au microscope polarisant, ces cristaux, toujours très petits, sont fortement biréfringents et sont constitués par des macles extrêmement complexes.

En dehors des sels dont j'ai donné plus haut la composition, j'en ai analysé un certain nombre d'autres qui ne se traduisaient par aucune formule simple et qui constituaient des termes de passage, démontrant le parfait isomorphisme de tous ces composés neutres, basiques et acides, isomorphisme qui se manifeste non seulement par l'identité de forme, mais encore par la possibilité de se mélanger en toutes proportions.

Tout récemment, M. Moissan a préparé et analysé le carbure d'uranium qui a pour formule U_2C_3, si l'on adopte U = 240. C'est là encore une preuve des plus intéressantes à l'appui de l'opinion que je soutiens. Avec U = 120 ce carbure devient U_4C_3, par conséquent semblable aux carbures des métaux trivalents comme Al_4C_3.

RÉSUMÉ

L'ensemble des sels examinés dans ce travail se résume dans le tableau suivant qui comprend les sels neutres et acides, seuls intéressants pour caractériser la valence des éléments.

Quelques remarques sont nécessaires pour l'intelligence de ce tableau. J'ai placé à côté de chaque oxyde les hydrates dont on trouvera la description détaillée dans le corps du mémoire. Ceux de ces sels qui, outre l'identité de l'hydratation, présentent encore entre eux un isomorphisme complet, sont marqués d'un signe particulier. C'est ainsi que les sels de CaO, CeO, LaO, DiO, ThO marqués $\underline{27}$Aq sont parfaitement semblables, et différents des sels de SrO, MgO, MnO, CoO, NiO, ZnO, CdO marqués $\underline{27}$Aq. D'autre part, les sels de même hydratation qui ne portent aucun signe distinctif, n'ont entre eux aucun isomorphisme, comme Na_2O, et LiO qui ont 14Aq, comme K_2O, Hg_2O, Gl_2O_3 qui ont tous trois 15Aq, comme SrO, BaO et CuO qui ont 16Aq, comme K_2O et les oxydes magnésiens qui ont 18Aq, comme Na_2O et les sesquioxydes qui ont 20Aq, comme SrO et CdO qui ont 23Aq. Enfin, les sels dont les hydrates identiques sont affectés de signes différents comme CaO $\underline{27}$Aq et SrO $\underline{27}$Aq ne sont pas isomorphes dans le sens strict du mot.

A. — *Sels des oxydes* $\dot{R}_2O$

Neutres.	Acides.
$(NH_4)_2O$ — 8Aq.	—
Na_2O — 13Aq, 14Aq, 20Aq.	$Na_2O\ H_2O$ — 16Aq.
K_2O — 15Aq, 18Aq.	$3K_2O\ H_2O$ — 29Aq.
Ag_2O — 9Aq.	—

B. — *Sels des oxydes* $\ddot{R}O$.

1° Oxydes alcalino-terreux.

LiO — 14Aq, 24Aq.	—
CaO — 18Aq, 24Aq, 27Aq.	—
SrO — 16Aq, 17Aq, 23Aq, 27Aq.	—
BaO — 16Aq, 24Aq.	—

2° Oxydes de la cerite.

CeO — 27Aq.	$3CeO\ H_2O$ — 34Aq.
LaO — 27Aq.	$3LaO\ H_2O$ — 34Aq.
DiO — 26Aq, 27Aq.	$3DiO\ H_2O$ — 34Aq.
ThO — 27Aq.	$2ThO\ 4H_2O$ — 45Aq.

3° Oxydes de l'yttria.

(Y, Er, Te)O — 26Aq.	$3YO\ H_2O$ — 50Aq.

4° Oxydes magnésiens.

MgO — 18Aq, 27Aq.	—

MnO	— 18Aq, 27Aq.	—
CoO	— 18Aq, 27Aq.	—
NiO	— 18Aq, 27Aq.	—
CuO	— 16Aq, 27Aq, 29Aq.	—
ZnO	— 18Aq, 27Aq, 29Aq.	—
CdO	— 23Aq, 27Aq,	—

3° Autres oxydes $\overset{''}{R}O$.

HgO	— 15Aq.	—
PbO	— 21Aq.	—

C. — *Sels des oxydes* $\overset{'''}{R}_2O_3$ (1).

Gl_2O_3	— 15Aq, 29Aq, 31Aq.	—
Al_2O_3	— 20Aq, 29Aq, 31Aq.	—
Cr_2O_3	— 20Aq, 29Aq, 31Aq.	—
Fe_2O_3	— 20Aq, — 31Aq.	—
Ga_2O_3	— 20Aq, 29Aq, 31Aq.	—
U_2O_3(?)	— 29Aq, —	—

Il importe de s'entendre ici sur le sens à donner au mot isomorphisme, car c'est sa définition exacte qui nous permet de distinguer entre eux les silicotungstates souvent géométriquement très voisins, malgré la différence de leur hydratation. C'est ainsi, par exemple, que les sels alcalino-terreux à 24Aq ont pour forme primitive le même rhomboèdre que les sels à 27Aq. Un examen plus attentif montre cependant que les réseaux de ces deux formes

(1) Le nombre de molécules d'eau est rapporté à 1 molécule d'acide pour permettre la comparaison avec les métaux mono et bivalents. Il faut le tripler dans les formules $3(12TuO_3.SiO_2)\ 2\overset{'''}{R}_2O_3,\ nAq$.

sont forts différents. Dans l'une, le rhomboèdre primitif est toujours accompagné d'un rhomboèdre inverse largement développé et qu'on ne rencontre jamais dans la seconde ; dans l'une, il existe un clivage basique très net qui manque dans l'autre ; enfin, la biréfringence à signe négatif dans les deux, est beaucoup plus forte dans les sels à 24 Aq. Ces différences sont tellement tranchées qu'il suffit d'un peu d'habitude pour reconnaître les deux formes à première vue.

Mais, il existe des cas où la distinction devient encore plus délicate. Les sels des métaux de la cérite ont la même hydratation que les sels de la série magnésienne à 27Aq, ils ont la même forme cristalline et cette fois les faces sont identiques : c'est le rhomboèdre primitif tronqué par une base. Ils ne se distinguent que par le signe de la double réfraction *négative* dans les sels alcalino-terreux à 24Aq, les sels magnésiens à 27Aq et les sels des sesquioxydes à 29Aq, *positive* dans les sels des métaux de la cérite qui sont d'ailleurs pseudosymétriques. La même distinction doit se faire pour les sels de Cao et SrO à 27Aq ; ils ont exactement la même forme cristalline, mais le premier est pseudosymétrique et optiquement positif, le second, sans anomalies, est optiquement négatif.

Il suit de là que pour établir des comparaisons utiles entre les divers silicotungstates, il faut s'en tenir à l'isomorphisme rigoureux, *à la fois chimique, géométrique et optique*. Hors de cette conception très précise, nous ne trouverons que des analogies qui peuvent nous égarer, et nous méconnaîtrons les véritables ressemblances caractérisant les métaux d'une même famille.

Mais, il est une autre considération qui a ici une importance capitale et sur laquelle il faut insister. Ces ressemblances génériques, qui sont d'autant plus étroites que

les bases deviennent plus faibles, ne se manifestent *que lorsqu'on considère l'ensemble des sels.* C'est là, en effet, la particularité la plus intéressante des silicotungstates : l'apparente uniformité des réseaux cristallins n'empêche pas chaque base d'y conserver son individualité propre et de présenter des caractères spécifiques, soit dans la diversité des hydrates des sels neutres, soit dans l'existence de sels acides. La famille des métaux alcalino-terreux nous en offre un remarquable exemple. Les quatre métaux Li, Ca, Sr, Ba ne donnent aucun hydrate commun, mais leur parenté s'établit par deux groupes Li, Ca, Ba à 24Aq et Ba, Sr à 16 Aq. Ils se relient, d'autre part, aux métaux magnésiens par le sel de SrO à 27Aq et aux métaux de la cérite par celui de CaO à 27Aq. Cela ne les empêche pas de garder leur autonomie dans les autres hydrates qui sont nombreux dans les sels de chaux et de strontiane.

L'étude du groupe du cérium est, à ce point de vue, encore plus instructive. Quoique se rattachant nettement au groupe alcalino-terreux, les quatre métaux Th, Ce, La, Di s'en distinguent par leurs sels acides. On sait quelles étroites analogies existent entre le cérium, le lanthane et le didyme, entre les deux derniers surtout, qu'on n'arrive à séparer que par une longue série de fastidieuses opérations. Cependant, une fois séparés, on reconnaît que par l'ensemble de ses propriétés le lanthane se rapproche beaucoup plus du cérium que du didyme, qui, lui, est très voisin des terres de la gadolinite. Ces similitudes et ces dissemblances apparaissent avec une remarquable clarté dans les silicotungstates, à la condition de comparer l'ensemble des sels. On voit alors que le sel neutre de DiO est le seul du groupe qui donne l'hydrate à 26Aq caractéristique du groupe de l'yttria, et que le sel acide de ThO est fort différent de tous les autres.

En ne considérant qu'un seul hydrate, choisi au hasard de la cristallisation, parmi ceux qui peuvent se produire, on risquerait enfin de confondre les sesquioxydes, qui donnent presque tous des sels à 29Aq, avec quelques-uns des oxydes magnésiens (ZnO, CuO) qui ont des sels de même hydratation, de même forme et de propriétés optiques semblables, L'examen des hydrates supérieurs ou inférieurs permet, au contraire, d'établir la distinction avec la plus grande facilité.

Ainsi étudiés, les silicotungstates nous conduisent à des résultats très précis relativement à la valence d'oxydes de formule jusqu'ici discutable. Le lithium devient bivalent avec Li = 14, les métaux de la cérite et de l'yttria bivalents aussi avec des oxydes ThO, CeO, LaO, DiO, YO, etc., enfin l'uranium, pour lequel un doute subsiste encore, doit être U = 120 par suite de l'isomorphisme parfait du sulfate de son oxyde inférieur avec le sulfate de thorium.

Le Secrétaire, gérant,

PAUL GAUBERT.

PARIS — IMPRIMERIE CHAIX (SUCCURSALE B), 5, RUE DE LA SAINTE-CHAPELLE, — 2174-96.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1896. — BULLETIN N° 8.

Compte rendu de la séance du 10 décembre 1896.

PRÉSIDENCE DE M. TERMIER.

M. LE PRÉSIDENT proclame membres de la Société :

M. le Dr THÉODORE SKOUPHOS, conservateur du Musée minéralogique et paléontologique d'Athènes, présenté par MM. A. Lacroix et de Mauroy;

M. LUCIEN FERRAND, à Paris, présenté par MM. Ch. Friedel et Offret.

M. CH. FRIEDEL met sous les yeux de la Société un remarquable échantillon de calcite de Cornillon.

M. F. PISANI présente un échantillon de variscite massive, polie, d'un beau vert pomme, entourée de veines d'agate jaune. Elle provient de Lewiston (Utah). Indice de réfraction 1,58 environ.

Sur la méthode de détermination des axes optiques de M. E. v. Fedorow.

Par Fréd. WALLERANT.

Dans son dernier mémoire sur la détermination des constantes optiques des cristaux microscopiques (1), M. E. v. Fedorow donne le moyen de construire par points des courbes sphériques dont les points d'intersection sont les pôles des axes optiques.

Il est facile, comme on va le voir, de remplacer la construction géométrique par le calcul des coordonnées des pôles et d'éviter ainsi les erreurs inséparables d'une construction géométrique.

M. v. Fedorow se sert d'une petite platine *p*, que l'on place sur la platine *P* du microscope. Cette platine *p* est mobile autour de deux axes ; l'un, l'axe *I*, est horizontal, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe optique du microscope; il coïncide avec un diamètre de la platine; l'autre, l'axe *M*, est perpendiculaire sur la platine et est entraîné avec elle dans son mouvement de rotation autour de l'axe *I*.

La platine *p* est placée sur la platine du microscope, de façon que l'axe *I* soit parallèle à l'un des fils du réticule, puis on fait tourner la platine *P* d'un angle θ que l'on mesure sur la graduation et à partir de cet instant on la laisse fixe.

Ensuite, l'axe *M* étant vertical, on donne à la préparation une rotation λ autour de cet axe, puis une rotation μ autour de l'axe *I* jusqu'à ce que le minéral s'éteigne. Les angles λ et μ sont, sur une sphère ayant son centre au centre de la platine, la longitude et la latitude, *avant les rotations*, du

(1) *Zeitschrift für Krystallographie*, t. XXVI, p. 225.

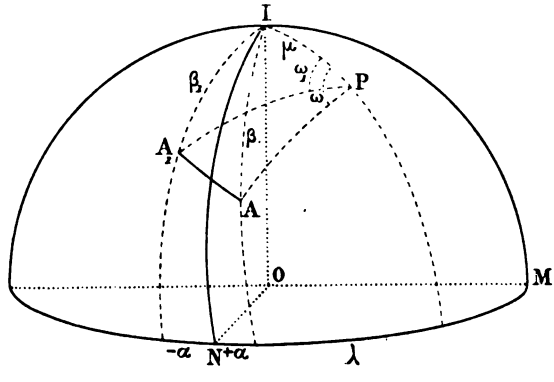
point qui est venu se placer sur l'axe optique du microscope, les latitudes étant comptées à partir du pôle de cet axe optique, les longitudes à partir du plan perpendiculaire sur l'axe *I*.

Il est donc facile de construire ce point ; en faisant varier l'angle λ on obtient une courbe, dépendant de l'angle θ, qui passe par les axes optiques du cristal et qui possède un point double sur l'axe optique du microscope.

Pour chaque valeur de θ on obtient une courbe différente qui toutes se coupent aux pôles des axes optiques.

Dans ce qui suivra, je supposerai qu'avant toute chose, on a fait tourner le cristal autour de l'axe *M*, de façon que l'une de ses sections principales soit dans le méridien initial et que par suite les longitudes des pôles des axes optiques soient égales et de signes contraires.

Soient dans la figure ci-jointe A, A_1 les pôles des axes optiques dont les coordonnées sont respectivement β et $+\alpha$, β_1 et $-\alpha$.



Si le point *P*, dont les coordonnées sont μ et λ, est un point de la courbe correspondant à l'angle θ, c'est que le grand cercle, bissecteur de l'angle $A\,P\,A_1$, fait avec le méri-

dien initial un angle θ, quand on amène le point P à coïncider avec le point I, par les deux rotations successives. Or, remarquons que dans la première rotation autour de l'axe OI, on amène le méridien IP à coïncider avec le méridien initial IN, que dans la seconde rotation autour de l'axe OM, cette coïncidence subsiste; par conséquent l'angle que fait le plan bissecteur de l'angle APA_1 avec le méridien IN après les rotations est égal à l'angle qu'il fait avec le méridien IP avant les rotations.

Si donc on désigne par ω et ω_1 les angles du grand cercle IP avec les grands cercles PA et PA_1, on a la relation :

$$2\theta = \omega + \omega_1$$

$$tg\, 2\theta = \frac{tg\,\omega + tg\,\omega_1}{1 - tg\,\omega\; tg\,\omega_1}.$$

D'autre part, on a dans le triangle IPA_1

$$\text{Cotg}\,\beta.\ \text{Sin}\,\mu = \text{Cos}\,\mu\ \text{Cos}\,(\lambda - \alpha) + \text{Sin}\,(\lambda - \alpha)\ \text{Cotg}\,\omega$$

et dans le triangle IPA_1

$$\text{Cotg}\,\beta_1\ \text{Sin}\,\mu = \text{Cos}\,\mu\ \text{Cos}\,(\lambda + \alpha) + \text{Sin}\,(\lambda + \alpha)\ \text{Cotg}\,\omega_1.$$

En éliminant ω et ω_1 entre ces trois relations, on obtient pour équation de la courbe :

$$tg 2\theta = \frac{\text{Sin}\mu[\text{Cotg}\beta_1\,\text{Sin}(\lambda-\alpha) + \text{Cotg}\beta\,\text{Sin}(\lambda+\alpha)] - \text{Cos}\mu\,\text{Sin}2\lambda}{\left\{\begin{array}{c}\text{Sin}^2\mu[\text{Cotg}\beta.\,\text{Cotg}\beta_1 - \text{Sin}(\lambda+\alpha)\text{Sin}\,(\lambda-\alpha)] \\ -\text{Sin}\mu\,\text{Cos}\mu[\text{Cotg}\beta\,\text{Cos}(\lambda+\alpha) + \text{Cotg}\beta_1\text{Cos}(\lambda-\alpha)] \\ +\text{Cos}^2\mu\,\text{Cos}2\lambda\end{array}\right.}$$

équation satisfaite pour les coordonnées des points A et A_1 quel que soit θ.

Mais avant de discuter cette équation, cherchons les tangentes à la courbe qu'elle représente au point A; ce qui est utile, si on préfère construire cette courbe par points.

Désignons par ρ l'arc PA, par φ l'angle PAI et A l'angle IAA_1; dans le triangle PAI, on a la relation :

$$\text{Cotg}\beta \, \text{Sin}\rho = \text{Cos}\rho \, \text{Cos}\varphi + \text{Sin}\varphi \, \text{Cotg}\omega$$

et dans le triangle PAA_1

$$\text{Cotg}\, 2V \, \text{Sin}\rho = \text{Cos}\rho \, \text{Cos}(A+\varphi) + \text{Sin}(A+\varphi)\,\text{Cotg}(\omega-\omega_1)$$

il suffira d'éliminer ω et ω_1 entre ces relations et l'égalité

$$tg\, 2\theta = \frac{tg\,\omega + tg\,\omega_1}{1 - tg\,\omega \; tg\,\omega_1},$$

pour avoir l'équation de la courbe dans ce nouveau système de coordonnées ; mais comme on doit faire $\rho=0$ dans cette équation pour obtenir l'angle φ de la tangente avec le grand cercle AI, il est plus simple de donner à ρ cette valeur avant de faire l'élimination et l'on a ainsi :

$$tg\,\omega = -\,tg\,\varphi$$
$$tg\,(\omega - \omega_1) = -\,tg\,(A + \varphi)$$

et par suite :

$$tg\, 2\theta = tg(A - \varphi),$$

par conséquent :

$$\varphi = k\pi + A - 2\theta,$$

k étant un nombre entier.

Si φ_1 est l'angle de la tangente à une seconde courbe caractérisé par l'angle θ_1, on aura

$$\varphi_1 = k\pi + A - 2\theta_1$$

et

$$\varphi - \varphi_1 = 2(\theta_1 - \theta).$$

Or, pour que le point d'intersection de deux courbes soit bien déterminé, il est utile que ces deux courbes se coupent à angle droit, autrement dit que l'on ait :

$$\varphi - \varphi_1 = \frac{\pi}{2},$$

et par suite :

$$\theta_1 - \theta = \frac{\pi}{4}.$$

Les deux angles caractérisant les deux courbes doivent différer de $\frac{\pi}{4}$, condition réalisée dans les constructions de M. v. Fedorow qui construit les courbes $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{4}$. Si l'on veut construire trois courbes, pour s'assurer de l'exactitude de la détermination, on devra les choisir de façon à ce qu'elles se coupent sous des angles de 60° et par suite les valeurs de θ devront différer de 30°.

Remarquons, enfin, que la relation donnant l'angle φ permet, quand on a déterminé le point A, de construire le plan des axes optiques, si l'une des courbes a été construite avec assez de précision pour que l'on puisse tracer sa tangente. Pour la courbe $\theta = 0$, par exemple, on a $\varphi = A$, autrement dit le grand cercle IA est bissecteur de l'angle formé par la tangente et le plan cherché.

D'ailleurs, une fois le point A déterminé, le point A_1 se construit de suite au moyen d'un seul point P de l'une des courbes θ; il suffit de mener par P un cercle faisant avec le méridien IP un angle θ : il sera le cercle bissecteur de l'angle A_1PS; et on aura ainsi deux cercles IA_1, PS_1 se coupant au point cherché.

Revenons maintenant au calcul des quantités β, β_1 et α.

La courbe caractérisée par la valeur $\theta = 0$ a pour équation :

$$\operatorname{Sin}\mu\left[\operatorname{Sin}\lambda\operatorname{Cos}\alpha(\operatorname{Cotg}\beta_1+\operatorname{Cotg}\beta)+\operatorname{Cos}\lambda\operatorname{Sin}\alpha(\operatorname{Cotg}\beta-\operatorname{Cotg}\beta_1)\right] \\ -\operatorname{Cos}\mu\operatorname{Sin}2\lambda=0.$$

Il suffirait régulièrement de déterminer expérimentalement les coordonnées de trois points de la courbe pour obtenir trois équations donnant les trois inconnues ; mais

cette équation présente une forme particulière et ne renferme que deux paramètres arbitraires :

$$\mathrm{Cos}\alpha\,(\mathrm{Cotg}\beta + \mathrm{Cotg}\beta_1),\ \mathrm{Sin}\alpha\,(\mathrm{Cotg}\beta - \mathrm{Cotg}\beta_1)$$

et elle ne peut fournir que les valeurs de ces paramètres.

Pour avoir des calculs plus simples on déterminera les latitudes μ_1 et μ_2 des points de la courbe ayant pour longitudes λ_1 et $-\lambda_1$, on obtiendra ainsi les deux équations :

$$\mathrm{Cos}\lambda_1\,\mathrm{Sin}\alpha\,(\mathrm{Cotg}\beta - \mathrm{Cotg}\beta_1) + \mathrm{Sin}\lambda_1\,\mathrm{Cos}\alpha\,(\mathrm{Cotg}\beta + \mathrm{Cotg}\beta_1) = \mathrm{Cotg}\mu_1\,\mathrm{Sin}2\lambda_1,$$

$$\mathrm{Cos}\lambda_1\,\mathrm{Sin}\alpha\,(\mathrm{Cotg}\beta - \mathrm{Cotg}\beta_1) - \mathrm{Sin}\lambda_1\,\mathrm{Cos}\alpha\,(\mathrm{Cotg}\beta + \mathrm{Cotg}\beta_1) = -\,\mathrm{Cotg}\mu_2\,\mathrm{Sin}2\lambda_1,$$

d'où l'on tire :

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{Sin}\alpha(\mathrm{Cotg}\beta - \mathrm{Cotg}\beta_1) &= \mathrm{Sin}\lambda_1(\mathrm{Cotg}\mu_1 - \mathrm{Cotg}\mu_2) = k_1\\ \mathrm{Cos}\alpha(\mathrm{Cotg}\beta + \mathrm{Cotg}\beta_1) &= \mathrm{Cos}\lambda_1(\mathrm{Cotg}\mu_1 + \mathrm{Cotg}\mu_2) = k_2\end{aligned}\right\}\ (1).$$

On obtient une troisième équation en se servant de la courbe caractérisée par la valeur $\theta = \frac{\pi}{4}$ et ayant pour équation :

$$\mathrm{Sin}^2\mu\left[\mathrm{Cotg}\beta\,\mathrm{Cotg}\beta_1 + \frac{\mathrm{Cos}2\lambda - \mathrm{Cos}2\alpha}{2}\right]$$
$$-\,\mathrm{Sin}\mu\mathrm{Cos}\mu\left[\mathrm{Cos}\lambda\mathrm{Cos}\alpha(\mathrm{Cotg}\beta + \mathrm{Cotg}\beta_1) - \mathrm{Sin}\lambda\mathrm{Sin}\alpha(\mathrm{Cos}\beta - \mathrm{Cos}\beta_1)\right]$$
$$+\,\mathrm{Cos}^2\mu\mathrm{Cos}2\lambda = 0.$$

On pourrait se servir de la détermination des coordonnées d'un point quelconque, mais pour simplifier les calculs, il est préférable de déterminer la latitude μ_3 du point ayant pour longitude $\frac{\pi}{4}$; on a ainsi l'équation :

$$\mathrm{Cotg}\beta\,\mathrm{Cotg}\beta_1 - \frac{\mathrm{Cos}2\alpha}{2} = \frac{\mathrm{Cotg}\mu_3}{\sqrt{2}}\,(k_2 - k_1) = k_3.$$

En éliminant β et β_1 entre cette égalité et les équations (1), il vient :

$$k_2^2 - k_1^2 - \mathrm{Cos}2\alpha\,(k_1^2 + k_2^2) - \mathrm{Sin}^2 2\alpha(\mathrm{Cos}2\alpha + 2k_3) = 0$$

ou

$$\mathrm{Cos}^3 2\alpha + 2k_3 \mathrm{Cos}^2 2\alpha - \mathrm{Cos} 2\alpha (k_2^2 + k_1^2 + 1) + k_2^2 - k_1^2 - 2k_3 = 0.$$

Si dans le premier membre nos substituons les quantités :

$$-\infty \qquad -1 \qquad +1 \qquad +\infty$$

on obtient les quantités :

$$-\infty \qquad +2k_2^2 \qquad -2k_1^2 \qquad +\infty,$$

Les trois racines sont donc réelles, mais une seule est acceptable, puisqu'une seule est plus petite que 1 en valeur absolue.

Il est donc toujours possible de calculer les racines de cette équation en la comparant à une équation trigonométrique, autrement dit en posant

$$r = \frac{2}{3}\sqrt{3(k_1^2 + k_2^2 + 1) + 4k_3^2}$$

$$\mathrm{Cos}\, a = -\frac{16k_3^3 + 18k_3(k_2^2 + k_1^2 - 2) + 27(k_1^2 + k_2^2)}{2\sqrt{[3(k_2^2 + k_1^2 + 1) + 4k_3^2]^3}},$$

on aura l'égalité :

$$\mathrm{Cos}\, 2\alpha = r\, \mathrm{Cos}\, \frac{a + 2k\pi}{3} - \frac{2k_3}{3}$$

dans laquelle k est égal à 0, 1, 2 ; mais, naturellement, la seule racine plus petite que 1 en valeur absolue devra être conservée ; les deux autres se rapportant aux axes optiques imaginaires.

La connaissance de l'angle α permettra de calculer β et β_1 par les égalités :

$$\mathrm{Cotg}\beta = \frac{1}{2}\left[\frac{k_1}{\mathrm{Sin}\,\alpha} + \frac{k_2}{\mathrm{Cos}\,\alpha}\right]$$

$$\mathrm{Cotg}\beta_1 = \frac{1}{2}\left[\frac{k_2}{\mathrm{Cos}\,\alpha} - \frac{k_1}{\mathrm{Sin}\,\alpha}\right]$$

On aura de même très facilement l'angle 2V des axes optiques, puisque son expression est :

$$\text{Cos } 2V = \text{Cos}\beta \text{ Cos}\beta_1 + \text{Sin}\beta \text{ Sin}\beta_1 \text{ Cos } 2\alpha.$$

Il est d'ailleurs inutile de pousser plus loin l'établissement des formules déterminant l'orientation des autres éléments de l'ellipsoïde d'élasticité, puisqu'elles n'auraient rien de spécial au problème traité.

Nouveaux essais sur les zéolithes.

Par M. Georges Friedel.

Les résultats qui vont être exposés font suite à ceux que j'ai indiqués dans deux notes antérieures sur le même sujet (1).

J'ai repris d'abord l'étude de l'*analcime*, au triple point de vue du mode d'élimination de l'eau de ce minéral aux différentes températures, et des variations de volume et de biréfringence qui accompagnent cette élimination. L'analcime se prête en effet mieux que toute autre zéolithe à des mesures précises, parce que la propriété qu'ont tous les silicates de cette classe de reprendre à basse température l'eau qu'ils ont perdue ne se manifeste pas pour elle aux températures ordinaires. On peut ainsi, une fois le minéral refroidi dans le dessiccateur, effectuer sans hâte toutes les mesures nécessaires, à l'air libre, sans que l'état des cristaux se modifie. Pour les autres zéolithes, l'absorption rapide de l'humidité atmosphérique, de l'air lui-même, des liquides, rendent difficiles ou impossibles les pesées exactes et les mesures de densités. Par contre, dans l'élimination de l'eau de l'analcime, l'équilibre est parfois si lent à s'éta-

(1) *Bul. Soc. Min.*, T. XIX, nos 1 et 4.

blir que la durée excessive des expériences ne m'a pas permis, avec les moyens dont je disposais, de multiplier les essais et d'obtenir des résultats aussi complets que je l'eusse désiré.

J'ai montré précédemment que l'analcime, qui commence à perdre son eau à l'air libre vers 100°, est capable aussi de reprendre, à partir de cette température (tout à fait approximative), l'eau qu'elle a perdue à des températures plus élevées. Il s'établit ainsi à chaque température supérieure à 100° un équilibre entre la tension de dissociation du minéral hydraté, laquelle diminue à mesure qu'augmente la perte d'eau, et un facteur externe qui est bien, comme on pouvait le prévoir, la tension de la vapeur d'eau dans l'air ambiant.

Les premiers essais, faits à l'air libre, le minéral se trouvant au contact des gaz chauds issus de la flamme, ne permettaient pas de mesurer la tension de l'eau dans ces gaz. Il importait d'opérer dans une atmosphère où la tension de la vapeur fût connue, afin de vérifier si, dans les mêmes conditions de température et de tension externe de la vapeur d'eau, l'équilibre s'établissait toujours pour une même teneur en eau du minéral.

C'est ce que l'expérience confirme pleinement. La différence entre les deux courbes données dans ma première note provient *à peu près uniquement* de différences dans l'état d'humidité de l'atmosphère ambiante lors des deux séries d'essais, et non comme je l'avais supposé de la différence de grosseur des fragments soumis aux deux expériences. On verra plus loin que la tension de l'eau de l'analcime paraît dépendre réellement un peu de la grosseur des fragments quand ces fragments ne sont pas très petits. C'est surtout le temps que met l'équilibre à s'établir qui est affecté par les différences de grosseur des fragments,

mais les conditions mêmes de l'équilibre le sont aussi quelque peu. Cependant cette influence est presque négligeable vis-à-vis de celle de l'état d'humidité de l'air. Elle est nulle quand il s'agit d'une poudre assez fine.

Plusieurs auteurs ont indiqué pour les zéolithes des pertes de poids à différentes températures, tantôt au bout d'un temps arbitrairement choisi (M. Hersch, par exemple), tantôt d'une manière plus complète (MM. Damour, Jannasch, etc.).

Les différences considérables que l'on remarque entre les résultats de ces expériences, de même qu'entre les deux courbes précitées, et l'irrégularité de ces courbes, proviennent de la sensibilité très grande avec laquelle elles révèlent les moindres variations de l'état d'humidité de l'atmosphère. Les chiffres donnés n'auraient de signification que si l'on y joignait la valeur de la tension de l'eau dans l'atmosphère où était plongé le minéral au moment de l'expérience. Sans ce complément indispensable, ils peuvent varier du simple au décuple pour un même minéral à la même température; tandis qu'en réalité les lois du départ de l'eau sont très constantes et caractéristiques de l'espèce, pourvu que l'on opère dans une atmosphère bien déterminée.

La variation des proportions d'eau retenues par les zéolithes à l'état d'équilibre pour chaque température, lorsque l'état hygrométrique de l'air varie, est telle que la pesée d'un fragment de zéolithe maintenu à une température constante dans un courant d'air atmosphérique permet de connaître avec exactitude l'état d'humidité de cet air. L'analcime, par exemple, qui est une des moins sensibles à ce point de vue, perd ou gagne, vers 250° environ 0,25 0/0 de son poids quand la tension externe de la vapeur d'eau diminue ou augmente de 2^{mm} de mercure.

Dans les expériences suivantes, on a chauffé des fragments d'analcime de diverses grosseurs contenus dans une nacelle de platine, en les plaçant dans un tube en verre traversé par un courant d'air tantôt desséché, tantôt chargé de vapeur d'eau en proportion connue, par saturation à température connue. En général, la saturation se faisait simplement dans la trompe soufflante qui produisait le courant d'air, et l'on prenait la température de l'eau dans le récipient de la trompe. Le tube de verre était entouré d'un double manchon épais de cuivre, garni de sable entre les deux enveloppes afin d'égaliser la température. Par son extremité libre, on introduisait, après la nacelle et à son contact, un thermomètre ou (pour les températures élevées) un pyromètre Le Châtelier permettant le contrôle constant de la température. Le tout était chauffé sur une grille à gaz avec enveloppe de briques, le gaz étant issu d'un régulateur de pression dont l'action suffisait parfaitement à maintenir la température constante pendant plusieurs jours à 3 ou 4 degrés près au moins.

J'ai commencé par examiner ce qui se produit dans un courant d'air sec, en chauffant $1^{gr},9566$ d'analcime de *Faskrudsfjord*, réduite en poudre impalpable, dans un courant d'air lent desséché par son passage dans des tubes à ponce sulfurique d'une longueur totale de $1^{m},50$ et dans un flacon laveur à acide sulfurique. La courbe n° 1 (fig. 1) donne les résultats de cet essai, qui a duré 18 jours effectifs. Chauffé à 131-132°, ce minéral a perdu en 2 heures 0,28 0/0, en 20 heures 1/4, 1,20 0/0. Porté à 152° (en réalité de 150 à 154°), il avait perdu au total 2,97 0/0 après 118 heures à cette température. Le courant d'air sec, trop lent au début (1 à 2 bulles par seconde), s'humectait suffisamment au contact du minéral pour ralentir d'une manière très marquée le départ de l'eau. La courbe montre comment ce départ s'est

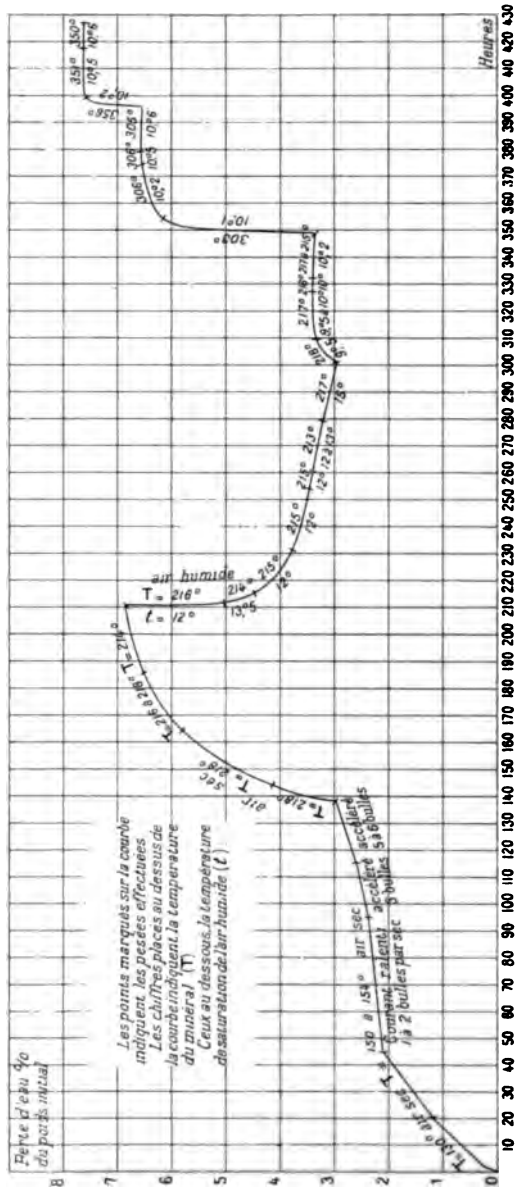

Perte d'eau % du poids initial
Les points marqués sur la courbe indiquent les pesées effectuées
Les chiffres placés au dessus de la courbe indiquent la température du minéral (T)
Ceux au dessous, la température de saturation de l'air humide (t)
air humide
air sec
Heures

Fig. 1.

accéléré à la même température de 152°, quand on a poussé la vitesse du courant à 3, puis 5 à 6 bulles par seconde. Quoi qu'il en soit, la perte ne cessait de croître dans l'air sec. Afin d'accélérer l'expérience, la température fut portée alors à 218°, et le courant d'air activé autant que le permettait la crainte d'entraîner une partie de la matière. La courbe du départ de l'eau devint alors d'une parfaite régularité, et la perte de poids, croissant d'abord très vite, puis de plus en plus lentement, atteignit 6,83 0/0 après 72 heures 1/4 de chauffe à cette température. On voit que dans l'air sec, la perte croît sans limite, au contraire de ce qui se produit dans l'air humide : les courbes publiées dans ma première note (avril 1896) donnent respectivement 0,20 0/0 et 1,80 0/0 pour les pertes minima à 218°.

La perte d'eau devenant très lente, et l'allure de la courbe indiquant que la totalité de l'eau, 8,23 0/0, ne serait expulsée qu'au bout d'un grand nombre de jours, j'ai pensé pouvoir considérer le fait comme suffisamment démontré. La suite de l'expérience prouve d'ailleurs surabondamment qu'à chaque température la perte d'eau n'est limitée que par la tension de la vapeur dans l'air humide.

On a alors, *sans changer de température*, remplacé l'air sec par un courant d'air saturé d'eau à 12° environ (la courbe porte les indications des températures *t* de saturation de l'air et T du minéral). Aussitôt le poids s'est mis à augmenter, la perte tombant à 5,04 0/0 au bout de deux heures, à 2,97 0/0 au bout de 90 heures 3/4. Toute l'eau perdue à la même température dans l'air sec (3,86 0/0) avait été reprise. On remarquera l'accélération de la reprise de l'eau dans la dernière période de cet essai par l'effet d'une simple élévation de la température de saturation de 12° à 15°.

Jusque-là j'avais saturé l'air dans un flacon spécial. Mais

la température de l'eau dans le récipient de la trompe étant plus constante, j'ai supprimé ce flacon et pris simplement la température de l'eau de la trompe. Ce simple changement, faisant passer de 15° à 10° environ la température de saturation, sans modification de la température du minéral, suffit à déterminer un point anguleux dans la courbe, qui indique une reprise de la perte de poids (0,36 0/0 en 8 heures 1/2). Ainsi la perte correspondant à l'état d'équilibre pour T = 216 à 218° et t = 10° (h, tension correspondante = 9^{mm} de mercure) est supérieure à 2,97 0/0. La température T étant restée égale à 217-218° et la température t 10° environ, la perte n'a plus été que de 0,06 0/0 dans les 18 heures suivantes, puis 0,01 0/0 dans les 4 heures 1/2 suivantes. A ce moment, la température t de l'eau s'étant élevée à 10°,2 et la température T du minéral abaissée à 215°, il y eut reprise de 0,05 0/0 en 16 heures 1/2. Pratiquement, l'équilibre était atteint pour T = 217 à 218°, et h = 9^{mm},1 avec une perte de 3,40 0/0.

Dans tous les cas j'ai opéré de même, n'admettant l'équilibre comme établi que lorsqu'une très petite variation de la température du minéral ou de l'eau produisait une légère inflexion de la courbe en sens inverse, sauf aux cas exceptionnels où j'ai pu observer, grâce au maintien prolongé des mêmes conditions, une constance de poids de très longue durée.

Sans modifier notablement la valeur de t (t = 10°,1, puis 10°5 à 10°,6), on a porté la température T à 305-306°. La perte s'élevait brusquement à 6,18 0/0 en 6 heures et l'équilibre était atteint pour T = 305 t = 10°,6 (h = 9^{mm},5) avec une perte de 6,55 0/0.

De même un autre équilibre a été obtenu pour T = 350° t = 10°6 (h = 9^{mm},5) avec une perte de 7,61 0/0.

Un accident a interrompu l'opération à ce moment.

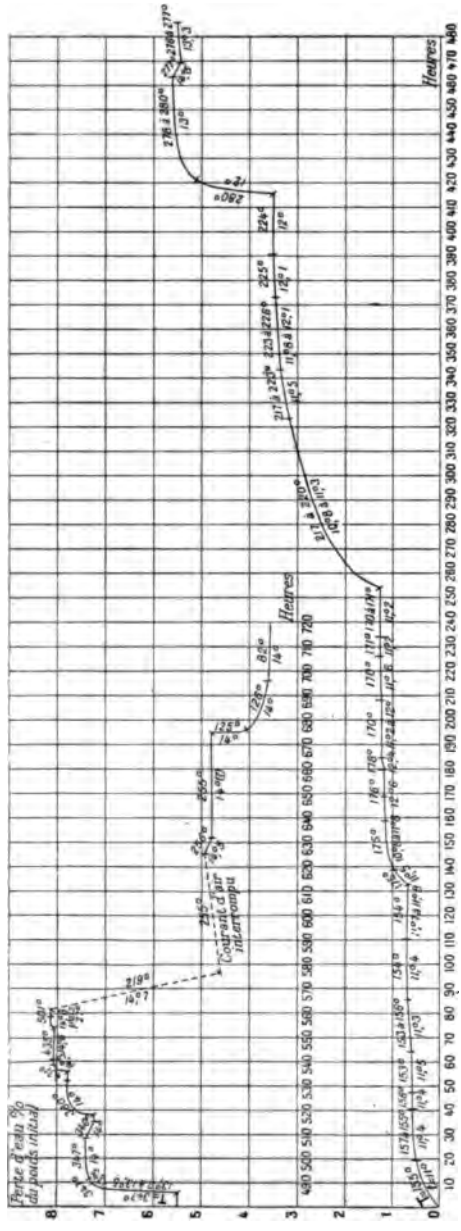


Fig. 3.

La courbe figure 2 représente de même un second essai d'une durée de 30 jours, effectué sur $2^{gr},0409$ d'analcime de la même provenance également réduite en poudre très fine. Sans insister sur la description détaillée des essais que la courbe met suffisamment en lumière, voici quels états d'équilibre ils ont permis de constater :

T	t	h	Perte 0/0.
154°	11°,7 à 11°,8	$10^{mm},2$ à $10^{mm},3$	0,71
171°	11°,2	$9^{mm},9$	1,28
224°	12°,0	$10^{mm},4$	3,49
276-277°	13°,3	$11^{mm},3$	5,50
279°	13°,0	$11^{mm},1$	5,59
340°	14°,0	$11^{mm},9$	7,28
347°	14°,0	$11^{mm},9$	7,42
380°	14°,0	$11^{mm},9$	7,81
435°	14°,6	$12^{mm},4$	8,08
501°	14°,8	$12^{mm},5$	8,17

Le minéral naturel contient au total 8,23 0/0 d'eau. Il est donc à ce moment presque complètement déshydraté et ne contient plus que 0,06 0/0 d'eau. On remarque que les équilibres sont d'autant plus rapidement établis que la température est plus élevée. Tandis qu'à 150° il faut environ 5 jours pour atteindre le poids constant, une heure ou deux suffisent vers 500°.

J'ai essayé ensuite de profiter de cette expérience pour reprendre les mesures en sens inverse, en arrivant aux équilibres relatifs aux basses températures, les plus difficiles à observer à cause de la lenteur des échanges, par la rentrée progressive de l'eau, la température allant en décroissant. Mais dans ce sens les essais sont plus interminables encore et il a fallu y renoncer pour les basses

températures. J'ai pu cependant constater que la perte, ayant été abaissée à 3,65 0/0 par chauffage successivement à 219° puis 125°, continuait à diminuer pour $t = 14°$ et $T = 82°$ (le minéral a repris dans ces conditions $0^{gr},0014 = 0,07$ 0/0 en 23 heures 1/4). On voit que la faculté de reprendre l'eau, très lentement il est vrai, existe encore pour l'analcime passablement au-dessous de 100°, chiffre que j'avais indiqué d'abord comme limite approximative.

Tout concourt d'ailleurs à faire penser qu'il n'y a pas de limite précise au-dessous de laquelle les échanges d'eau soient rigoureusement nuls pour ce minéral. A mesure que la température s'abaisse, ces échanges, relativement rapides à haute température, sont de plus en plus lents, jusqu'à devenir, aux températures ordinaires, insensibles pendant des semaines et des mois, sans être pour cela nuls en toute rigueur.

Je pense inutile de reproduire les courbes, tout à fait analogues aux précédentes, qui figurent les expériences suivantes.

L'essai n° 3, d'une durée de 36 jours, a été effectué dans l'intention : 1° de vérifier si l'état d'équilibre ne dépendait pas, comme j'avais cru le constater, de la grosseur des fragments, et s'il était le même pour deux analcimes de provenances différentes; 2° de mesurer les densités après perte de quantités d'eau variables, afin d'évaluer la contraction que j'ai signalée dans ma note de janvier 1896; et enfin de mesurer les variations de biréfringence. L'expérience a porté, d'une part, sur $0^{gr},8468$ d'analcime limpide des îles des Cyclopes concassée et triée en fragments de 2 à 3 millimètres de dimension minima, pour les pesées; et d'autre part sur des fragments semblables et sur des lames épaisses taillées dans les mêmes cristaux et polies, chauffées à côté dans une autre nacelle pour la mesure des densités

et des biréfringences. La teneur en eau a été trouvée égale à 8,28 0/0.

Au point de vue du départ de l'eau, les résultats sont les suivants :

Les équilibres aux basses températures s'établissent beaucoup plus lentement encore que pour les échantillons pulvérisés. A 115° ($t = 14°$) on n'a pu constater aucune perte appréciable en 18 heures : à 135° même ($t = 14°,7$) la perte n'était pas encore sensible aux pesées au bout de 24 heures; à 160° ($t = 15°,3$) elle n'était que de 0gr,0003 (0,035 0/0) en 48 heures; à 216-220°, il fallut 13 jours pour atteindre une perte de 0,97 0/0 sans qu'on pût jamais être assuré d'avoir atteint un équilibre. Il fallait renoncer à opérer aux basses températures sur les gros fragments. Aux températures plus élevées, à partir de 300° environ, la différence s'atténue puis s'efface entre le cas des gros fragments et celui de la poudre fine.

On a pu observer avec certitude les équilibres suivants :

T	t	h	Perte 0/0.
327°	16°,5	14mm,0	6,29
409°	15°,6	13mm,2	7,56
502°	16°,5	14mm,0	8,02
567°	16°,6	14mm,0	8,11

Après avoir ramené la perte à 2,62 0/0 en maintenant pendant 8 jours le minéral à 167-169° ($t = 17°$ puis 20°), on a relevé de nouveau la température et observé les équilibres suivants :

T	t	h	Perte 0/0.
250°	20°,2	17mm,6	3,60
246°	19°,9	17mm,3	3,66
328°	18°,5	15mm,8	6,29

Il est à remarquer que dans cette seconde partie de l'essai, après une première déshydratation suivie d'une reprise de l'eau, les équilibres se sont établis beaucoup plus vite qu'au début, aussi vite qu'avec la poudre fine. Tandis qu'à 220° on n'avait pu, en 13 jours, même approcher de l'état d'équilibre, dans la seconde partie de l'essai à 250° la courbe se relevait rapidement et l'équilibre était atteint en moins d'un jour (de 2,62 à 3,60 0/0). Cela tient à ce que le minéral, chauffé en fragments, se fendille en tous sens par l'effet de la contraction qui se produit à ce moment. Il devient blanchâtre, opaque, mais dès qu'on l'humecte d'eau il reprend sa transparence instantanément. Sous le microscope, lorsqu'on observe une lame préalablement chauffée, les fissures sont si fines et si nombreuses qu'on ne les aperçoit pas, la lame étant d'ailleurs rendue presque opaque par l'effet même de ces fissures; mais si l'on touche le minéral avec une goutte d'eau on voit très bien les fissures se remplir d'eau de proche en proche, et la transparence envahir rapidement toute la lame. Une fois la fissuration produite, les fragments, bien que restés très cohérents et résistants, se comportent comme une poudre fine, les fissures mettant un grand nombre de points de la masse en communication directe avec l'atmosphère.

Les quatre états d'équilibre obtenus dans la première partie de l'essai s'écartent assez notablement des résultats des essais précédents. La portion de courbe qu'ils fournissent pour les tensions voisines de 14 millimètres est trop élevée au-dessus de la courbe donnée par les essais antérieurs pour la tension de $11^{mm},9$ pour qu'on ne soit pas forcé d'admettre une certaine influence, faible il est vrai, de la grosseur des fragments sur la valeur même de la tension de décomposition.

Mais par contre les équilibres observés ensuite, après

fissuration complète, sont tout à fait compatibles avec ceux de la poudre fine, c'est-à-dire qu'ils correspondent pour une même température et une même perte d'eau à une tension *plus élevée* que les précédents. Ainsi le dernier équilibre de la seconde partie de l'essai s'est produit avec la même perte d'eau que le premier de la première partie, et précisément à la même température, mais moyennant une tension de la vapeur d'eau de $15^{mm},8$ au lieu de 14^{mm}.

On voit que si cet essai met en évidence une différence non négligeable entre la valeur même de la tension de dissociation des gros fragments et celle de la poudre fine pour une même température et une même teneur en eau, cette différence est faible; et de plus l'étude précise de l'influence de la dimension des fragments est irréalisable car la fissuration ne peut être évitée, et les cristaux ne tardent pas à se comporter comme s'ils étaient pulvérisés. Il faut s'en tenir à l'étude des cristaux pulvérisés, pour lesquels les résultats sont tout à fait constants.

La seconde partie de l'essai montre aussi qu'il n'y a pas de différence sensible entre les résultats fournis par l'analcime de Faskrudsfjord et ceux que donne celle des Cyclopes.

Une quatrième série d'essais a été encore exécutée sur $1^{gr},6349$ d'analcime de Faskrudsfjord finement pulvérisée, afin de prolonger les observations vers les basses températures (durée 16 jours). Elle a permis de constater les équilibres suivants :

T	t	h	Perte 0/0
109°	18°,3	$15^{mm},6$	0,09
113°	19°,0	$16^{mm},3$	0,09
143°	18°,9	$16^{mm},2$	0,39
192°	16°,8	$14^{mm},2$	1,78

On a pu constater une perte appréciable pour T = 89° et t = 19°. Elle atteignait 0,05 0/0 après vingt-trois heures (0gr,0008).

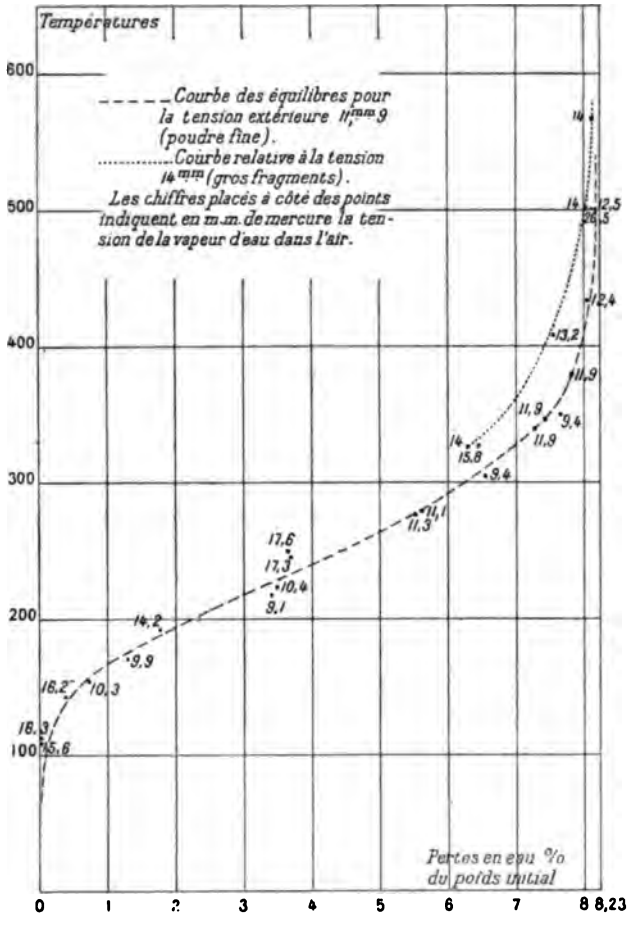


Fig. 3.

J'ai reporté sur la figure 3 tous les points représentant les équilibres observés, les températures T étant portées

en ordonnées, les pertes d'eau en abcisses. Les points relatifs à la poudre fine permettent de tracer avec une approximation suffisante, très grande même dans certaines parties, la courbe complète des variations de la perte d'eau aux différentes températures dans une atmosphère où la tension de la vapeur d'eau est de $11^{mm},9$ ($t = 14°$). C'est cette courbe qui a été représentée.

L'allure générale est dans tous les cas bien mise en évidence : les pertes d'eau à l'état d'équilibre pour une même tension croissent très lentement à partir de 80 à 100°, et dans cette région dépendent très peu des petites variations de la tension; puis entre 150 et 350° beaucoup plus vite, et presque proportionnellement à l'accroissement de température (vers le point d'inflexion, pour $h = 11^{mm},9$, une perte de 1 0/0 d'eau correspond à un accroissement de température de 22° environ); enfin au delà de 350° de plus en plus lentement. Les courbes relatives aux différentes tensions se rapprochent et se confondent à leurs deux extrémités. Je l'ai vérifié accessoirement dans l'essai n° 2.

Alors que l'équilibre était établi pour T = 501° et $t = 14°8$ ($h = 12^{mm},5$) avec une perte de 8,17 0/0, j'ai sans changer d'ailleurs la température T élevé t à 27° ($h = 26^{mm},5$). Malgré cet accroissement considérable de la tension de la vapeur, et bien qu'à 500° les échanges soient très rapides, le minéral n'a repris en trois heures, temps plus que suffisant pour l'établissement de l'équilibre, que $0^{gr},0006 = 0,03$ 0/0. C'est-à-dire que vers 500° les variations de la tension, à moins d'être très grandes, n'influent presque pas sur la proportion d'eau restante. Les courbes relatives aux différentes tensions viennent se rapprocher beaucoup dans cette région, comme aux basses températures.

Si l'on compare le point fourni par ce dernier essai à la courbe donnée par les expériences relatives aux gros frag-

ments, on voit bien qu'il y a incompatibilité entre ces données. Cela confirme bien nettement l'influence de la dimension des fragments sur la valeur de la tension de dissociation.

Je n'ai pu jusqu'ici effectuer aucun essai pour des tensions notablement différentes de celles de la vapeur d'eau saturée aux températures ordinaires (de 10 à 20°). L'important était d'ailleurs d'établir la loi générale du phénomène plutôt que des valeurs numériques complètes dont la recherche, sans grand intérêt, exigerait plusieurs années de travail.

Les résultats exposés ci-dessus justifient les remarques suivantes relatives à une note publiée par M. Lepierre (*Bull. Soc. Chim.*, 5 mai 1896) sur la constitution de l'analcime. Cet auteur ayant chauffé de l'analcime, à l'air libre sans doute, observa : à 200° une perte de 3,90 0/0; à 300° une perte égale (3,85 à 3,92 0/0); tandis qu'à 440° la perte atteignait à peu près le total de l'eau contenue, soit en gros un chiffre double des précédents. D'où il pensait pouvoir conclure que la chaleur élimine l'eau en deux fois, une molécule à 200° et une autre à 440°.

Outre qu'une de ces molécules (3,90 0/0) pèserait notablement moins que l'autre (4,25 à 4,50 0/0), ce qui a été dit plus haut montre que c'est par un pur hasard, par suite de variations de l'état d'humidité de l'atmosphère autour du minéral, que la perte a été à 300° à peu près la même qu'à 200°, et à peu près moitié moindre qu'à 440°. L'élimination de l'eau se fait d'une manière absolument continue, et rien ne justifie une distinction entre deux *molécules* d'eau. Mais l'auteur va beaucoup plus loin encore, en mettant l'eau de l'analcime sous forme d'oxhydriles dans une formule de constitution atomique, deux de ces oxhydriles, ceux qui seraient éliminés à 200°, étant distingués par leur

position des deux autres, plus persistants. Une pareille conclusion est en contradiction avec *tous* les faits : l'eau de l'analcime peut être éliminée sans que le minéral soit détruit, sans que sa structure cristalline et sa biréfringence disparaissent, et reprise de même; elle peut être remplacée par n'importe quel gaz ou liquide; il y a continuité parfaite pour toutes les propriétés entre l'état du minéral hydraté naturel et celui du minéral complètement déshydraté. Cette eau n'est guère plus combinée que ne l'est un liquide à une éponge, elle n'est certainement pas sous forme d'oxhydriles, ni même combinée comme l'eau des hydrates salins.

D'ailleurs, d'une manière générale, les formules de constitution atomique, dont on a tant abusé dans ces derniers temps pour les silicates, sont tout à fait arbitraires et plus nuisibles qu'utiles quand elles ne représentent pas comme celles des composés du carbone des réactions, des substitutions réalisées. Elles ne peuvent que retarder la connaissance de cette classe de composés, en les assimilant *a priori* à ceux de la chimie organique, qui semblent au contraire être d'une tout autre nature. On voit par l'exemple de l'eau des zéolithes à quelles erreurs on s'expose en admettant sans preuves que tous les atomes d'une molécule de silicate sont liés entre eux de la même manière que le carbone à l'hydrogène dans les carbures par exemple, ou même que l'eau à une molécule de sel. Déjà dans ce dernier cas, les formules tirées de la simple valence des atomes sont impuissantes à rendre compte des faits; elles le sont bien plus encore pour des composés comme les silicates, où apparaît le nouveau genre de liaison que nous étudions en ce moment, liaison encore moins *chimique* pour ainsi dire.

On remarquera que la dissociation de l'analcime en sili-

cate anhydre et eau est complètement différente de celle des sels hydratés, qui ont à température fixe une tension de dissociation fixe. Le mode de dissociation est celui d'un système *homogène* et non celui d'un système *hétérogène*.

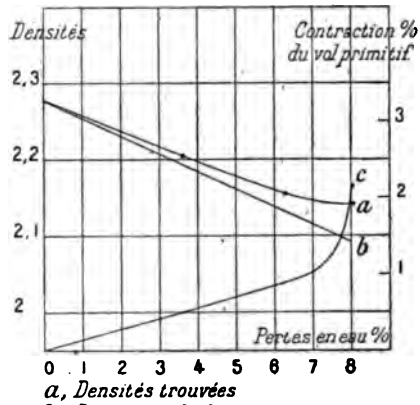
Il n'y a donc pas, après élimination partielle de l'eau, des molécules intactes à côté des molécules entièrement décomposées, comme cela a lieu dans le cas des sels ou dans le cas du carbonate de chaux, mais bien une masse homogène dans laquelle la proportion d'eau est moindre partout. C'est un cas unique, à ma connaissance du moins, de dissociation d'un système partiellement homogène dans lequel deux des éléments sont solides et même cristallins (l'analcime anhydre et l'analcime hydratée) et le troisième fluide (l'eau).

Cela confirme que les deux molécules d'eau qui accompagnent la molécule de l'analcime à l'état de saturation n'entrent pas avec le silicate dans la constitution d'un composé chimique au sens habituel du mot, c'est-à-dire d'un composé à proportions constantes.

Variations du volume de l'analcime.

Les mesures faites à ce sujet ont été effectuées sur des échantillons d'analcime des îles des Cyclopes traités à part, comme il a été dit, pendant les essais n° 3 ci-dessus, et amenés successivement à l'*équilibre* de dissociation à différentes températures. Une précaution particulière est à prendre pour obtenir des densités exactes : quand on a réalisé un mélange d'iodure de méthylène et de benzine dans lequel nagent les cristaux, sans tendance à monter ou descendre, on observe qu'après quelque temps de séjour de la liqueur dans un tube à essais bien bouché, les cristaux viennent surnager si l'on est arrivé à la densité voulue de la liqueur en ajoutant progressivement la ben-

zine, et vont au fond si au contraire on a terminé par une addition d'iodure. Cela ne se produit pas avec le minéral naturel et tient à ce que les innombrables fissures dont il est criblé après déshydratation partielle sont remplies dans le premier cas par exemple d'une liqueur trop lourde qui ne se mélange que lentement avec le liquide ambiant plus léger. Il faut donc, après avoir obtenu une liqueur de densité approximativement exacte, la laisser reposer très longtemps et la rectifier ainsi peu à peu (1).



a, Densités trouvées
b, Densités calculées sans contraction
c, Contraction

Fig. 4.

Moyennant cette précaution, qui malheureusement rend les mesures excessivement longues, on voit que la fissuration n'empêche pas de déterminer la densité exacte du minéral.

D'autre part, les fragments de grosseurs différentes, traités de la même façon, n'ont pas exactement la même

(1) Les densités données dans ma première note sont entachées d'erreur, car je n'avais pas observé ce phénomène, qui ne se manifeste que lentement.

densité. Les plus petits tendent à surnager, les plus gros à gagner le fond. Cela confirme ce que l'on a vu plus haut au sujet de l'influence de la dimension des fragments sur la proportion d'eau retenue à l'état d'équilibre. Mais comme j'avais trié avec soin des morceaux de grosseur à peu près uniforme, la différence est faible, et en opérant chaque fois sur un assez grand nombre de fragments, j'ai obtenu facilement une densité moyenne qui doit correspondre sans erreur sensible à la perte en eau moyenne indiquée dans les essais n° 3. Quatre mesures effectuées ont donné les résultats suivants :

	DENSITÉ MESURÉE	DENSITÉ CALCULÉE d'après la perte d'eau en supposant la contraction nulle.	CONTRACTION % du VOLUME PRIMITIF
Minéral naturel.	2.277	2,277	0
Après perte de 3,60 0/0 (1)	2,205	2,194	0,50 0/0
— 6,29 0/0. .	2,153	2,134	0,88 0/0
— 8,02 0/0. .	2,141	2,094	2,15 0/0

(1) Cet essai fait partie de la deuxième série des expériences n° 3, c'est-à-dire que la perte a été ramenée à 2,62 0/0 après un premier chauffage qui l'avait portée à 8,11, puis relevée à 3,60 0/0. Les deux mesures suivantes ont été faites avant, lors de la première déshydratation.

Les courbes figure 4 représentent ces résultats. On voit que la contraction, d'abord très faible et proportionnelle à la quantité d'eau perdue, croît ensuite rapidement quand la plus grande partie de l'eau est éliminée. On voit aussi, d'après le second chiffre, que la densité (comme la biré-

fringence) repasse par les mêmes valeurs quand le minéral reprend l'eau perdue : le réseau contracté se dilate de nouveau et de la même quantité.

La contraction est loin d'être épuisée quand l'eau est à peu près complètement éliminée, comme dans la dernière mesure. Quand on maintient le minéral longtemps à haute température, sans cependant aller jusqu'à la fusion franche, il devient isotrope et reprend sa limpidité sans cependant perdre ses formes anguleuses ; mais de nombreuses bulles microscopiques, incluses dans la masse, montrent qu'elle a atteint une sorte d'état pâteux. Dans ces conditions, j'ai observé, malgré ces bulles incluses, des densités allant jusqu'à 2,437 (perte totale d'eau 8,28 0/0), ce qui indique une contraction de 14,3 0/0 du volume primitif. Le réseau s'est contracté jusqu'à ce que le volume moléculaire soit devenu à peu près égal et même un peu inférieur à celui de l'amphigène (densité de l'amphigène 2,47) et l'élimination graduelle de l'eau a déterminé cet affaissement progressif, réversible tant que la température n'a pas été trop élevée.

Il semble naturel de conclure que c'est l'eau interposée dans les mailles du réseau du silicate et parfaitement indépendante de sa molécule chimique, qui détermine au moment de la cristallisation et maintient l'écartement exceptionnellement grand des molécules des zéolithes.

J'exposerai dans une prochaine communication les résultats auxquels conduisent ces remarques en ce qui concerne la constitution des silico-aluminates.

Variation de la biréfringence de l'analcime.

J'ai montré déjà que l'analcime qui, comme les autres zéolithes, devient graduellement plus biréfringente en per-

dant son eau, ne devient pas pour cela isotrope, comme on l'avait dit, quand elle est complètement saturée d'eau. Elle est bien quadratique et pseudocubique, chaque cristal comprenant trois orientations trirectangulaires d'un réseau quadratique. Toutes les lames taillées parallèlement à une face du cube m'ont montré la même constitution par quatre secteurs se touchant suivant des lignes irrégulières très grossièrement dirigées suivant les plans diagonaux du cube, avec au centre une plage à peu près carrée, mais à contours irréguliers, éteinte entre les nicols croisés et montrant en lumière convergente un axe optique négatif.

Quand le minéral est saturé d'eau, chacune des quatre plages de la lame parallèle à *p* possède une biréfringence uniforme, et la plage centrale montre une croix noire non disloquée. Je m'en suis convaincu en chauffant pendant deux jours à 180° en tube scellé, et avec de l'eau, deux lames épaisses de 1^{mm} et $1/2^{mm}$ environ, provenant des îles Cyclopes. Ces deux lames avaient, dans des opérations précédentes, subi une perte d'eau de 3,6 0/0. Au bout de 18 heures, la moins épaisse avait repris la biréfringence qu'elle avait à l'état naturel ($n_g - n_p = 0,00032$) ; elle ne changea plus ensuite. L'autre fournit le même résultat, mais en un temps plus long : 42 heures. Pour l'une comme pour l'autre, les quatre secteurs présentaient alors sur toute leur surface une biréfringence bien uniforme, ce qui n'a pas toujours lieu pour les échantillons naturels.

Il n'en est pas de même quand le minéral a perdu de l'eau et même, dans une moindre mesure, pour la plupart des échantillons naturels, bien que ceux-ci ne paraissent pas pouvoir reprendre plus d'eau qu'ils n'en contenaient à l'état naturel (dans tous les cas pour l'analcime les pesées effectuées, il est vrai, sur de très petites quantités de substance, n'ont pas pu mettre en évidence un excès d'eau

appréciable après saturation complète). Quoi qu'il en soit, les plages, sauf après saturation complète, montrent d'un point à l'autre des variations de biréfringence, déjà notables dans les lames naturelles, très grandes et de plus en plus grandes à mesure que la déshydratation est plus avancée. C'est au voisinage des lignes de séparation des plages entre elles que la biréfringence se montre irrégulière et très faible ; l'extinction ne s'y fait plus nettement mais devient roulante, et ceci a lieu même tout à fait en dehors de la zone où les deux plages contiguës se recouvrent. Tandis que vers le centre la biréfringence augmente, atteignant et conservant une valeur maximum dans une région plus ou moins large où l'extinction est nette et simultanée pour les différents secteurs ; encore généralement étendue dans le minéral naturel, cette région se réduit de plus en plus quand la déshydratation se produit.

On voit là nettement l'influence de tensions se produisant au contact de deux plages par l'effet de la déshydratation, tensions qui cessent de se faire sentir au centre des secteurs quand elles ne sont pas trop considérables.

S'il est impossible, comme l'a montré Mallard, d'admettre l'existence de tensions internes dans un cristal réellement cubique et homogène, il n'en est pas moins évident que dans un édifice composé de six pyramides quadratiques trirectangulaires, s'il se produit dans chaque pyramide une contraction plus grande dans le sens de l'axe quaternaire que dans les directions perpendiculaires, il naît forcément des compressions aux contacts des six individus cristallins, compressions qui gênent le retrait de chacun d'eux sur ses bords et ralentissent l'accroissement de la biréfringence, tandis que vers le milieu la contraction se fait plus librement et la biréfringence croît à peu près, au moins au début, comme dans un individu isolé. L'accroissement de

biréfringence d'un cristal négatif correspond bien à une contraction dans le sens de l'axe, et, d'autre part, on a vu que l'élimination de l'eau détermine bien une contraction.

On comprend ainsi que le minéral saturé d'eau, tel qu'il s'est formé, ait dans toutes ses parties des propriétés optiques régulières, tandis que la biréfringence devient variable d'un point à l'autre et maxima loin des bords de chaque plage après déshydratation partielle. Il semble bien ainsi que le minéral naturel a en général perdu une très petite quantité d'eau, insensible aux pesées, mais suffisante pour affecter la biréfringence surtout aux bords des plages.

Il importe de bien remarquer que cela n'infirme en rien les vues de Mallard sur la nature des cristaux pseudocubiques. Si la biréfringence était nulle dans le minéral saturé d'eau, s'il était réellement cubique, la contraction serait uniforme dans tous les sens et ne saurait créer une division du cristal en plusieurs secteurs.

C'est pourquoi il faut, je pense, attacher une grande importance à la constatation de ce fait que l'analcime déshydratée ou non, chauffée dans l'eau, ne devient nullement isotrope, mais reprend toujours une biréfringence constante, la division en secteurs quadratiques subsistant et chacun des secteurs devenant plus nettement encore un individu cristallin distinct, s'éteignent d'un seul coup dans toute son étendue, sans les irrégularités que présente le minéral partiellement déshydraté.

On peut conclure aussi que, dans l'analcime comme dans les autres cristaux pseudocubiques, si les tensions ne sont certainement pas la *cause* de la division en secteurs distincts, elles existent cependant et sont le *résultat* de la contiguité de plusieurs cristaux qui, n'étant pas isotropes, et par suite se déformant inégalement dans les divers sens

sous l'action de la chaleur, des déshydratations, etc..., se compriment mutuellement. L'existence de ces tensions détermine non seulement des inégalités dans la biréfringence, mais des déplacements des directions d'extinction qui peuvent tromper sur la véritable symétrie cristalline de chaque secteur. Lorsqu'on observe dans l'analcime déshydratée, au voisinage des bords des secteurs, des extinctions non parallèles aux axes quaternaires du cube, ou des dislocations de la croix noire, on ne peut évidemment pas conclure que chacun des cristaux correspondants possède une symétrie inférieure à la symétrie quadratique. Il faut conclure seulement que l'analcime est, et reste après déshydratation, réellement quadratique, mais chaque cristal étant comprimé latéralement et par suite affecté irrégulièrement dans sa symétrie. On peut se demander si dans divers cas on n'a pas ainsi attribué une symétrie trop basse aux cristaux pseudocubiques, en acceptant comme essentielles des irrégularités accidentelles, dues aux tensions, des angles d'extinction. C'est probablement le cas pour l'amphigène, dont toutes les particularités s'accordent avec la symétrie quadratique si l'on néglige les variations d'ailleurs tout à fait irrégulières des angles d'extinction qui ont fait admettre une symétrie inférieure et qui peuvent être attribuées aux tensions internes dues au refroidissement.

La mesure des biréfringences, toujours très faibles, de l'analcime a été exécutée par la méthode que j'ai indiquée autrefois, méthode qui s'applique surtout avec grand avantage à l'évaluation des retards faibles. Le minéral est placé entre les nicols croisés, dans la position d'éclairement maximum ; au-dessus, un quart d'onde choisi pour une longueur d'onde de $0^{mm},000575$ (jaune correspondant à la teinte sensible) est placé à l'extinction. On fait tourner

l'analyseur, dont un limbe gradué permet de mesurer les angles de rotation jusqu'à l'apparition de la teinte sensible. L'angle de rotation (ou son supplément selon les cas), évalué en fractions de 180°, mesure le retard en fraction de longueur d'onde pour le jaune complémentaire de la teinte sensible.

J'ai toujours mesuré la biréfringence maximum, celle qui existe dans le centre des plages ; d'après ce qui précède, on doit s'attendre à ce qu'elle ne représente pas exactement celle qu'aurait un cristal simple isolé, surtout quand la plage est petite et la déshydratation avancée.

Les deux lames chauffées longtemps dans l'eau ont donné : la première $n_g - n_p = 0{,}00032$ (4 mesures ; épaisseur $0^{mm}{,}595$) ; la seconde $n_g - n_p = 0{,}00033$ (3 mesures ; (épaisseur moyenne $0^{mm}{,}908$). Telle est la biréfringence de l'analcime des Cyclopes saturée d'eau. Elle paraît tout à fait constante.

La première lame présentait 4 secteurs de surfaces à peu près égales.

Elle a fourni, pour la moyenne de ces 4 secteurs :

A l'état naturel : $n_g - n_p = 0{,}00032$ (comme après réhydratation complète).

(1) Après perte de	3,60 0/0	d'eau :	$n_g - n_p = 0{,}00052$.
—	6,29	—	$n_g - n_p = 0{,}00091$.
—	8,02	—	$n_g - n_p = 0{,}00174$.

La seconde comprenait 3 secteurs seulement (le 4e brisé), dont deux, *a* et *b*, petits, moindres que ceux du premier cristal, et un, *c*, beaucoup plus grand, *a* et *b* ont toujours donné une biréfringence trop faible, *c* des chiffres croissant

(1) Après une première déshydratation et une réhydratation, comme ci-dessus pour les densités.

plus rapidement que ceux de la première lame mais partant de la même valeur à l'état naturel :

		a	b	c
A l'état naturel .	$n_g - n_p =$	0,00021	0,00026	0,00034
(1) Après perte de				
3,60 0/0 . . .	$n_g - n_p =$	0,00046	0,00060	0,00072
6,29 0/0 . . .	$n_g - n_p =$	(2)	0,00108	0,00134
8,02 0/0 . . .	$n_g - n_p =$	(2)	(2)	0,00212

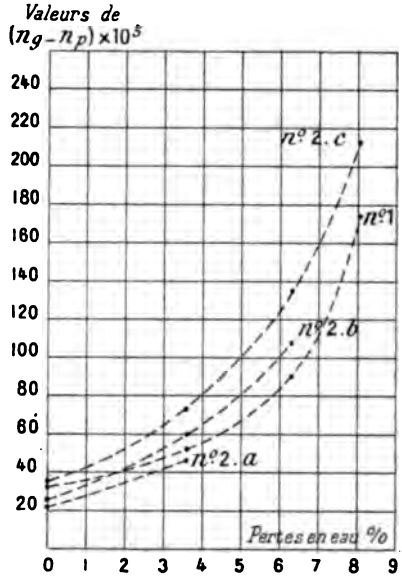


Fig. 5.

On voit en somme que, plus un secteur est petit, moins sa biréfringence augmente par l'effet de la déshydratation.

(1) Il n'y a plus de plage centrale uniforme, mais un maximum dont la mesure n'a plus de sens.

Son centre est plus tôt atteint par les tensions qui retardent l'accroissement de la biréfringence.

Bien entendu la forme du secteur doit aussi jouer un certain rôle.

La figure 5 rend compte des résultats. On peut considérer le secteur *c* de la seconde lame, le plus grand et le mieux dégagé des plages voisines, comme donnant des résultats assez voisins de ceux que fournirait un cristal simple isolé.

La biréfringence, malgré ses irrégularités, augmente, comme la contraction, de plus en plus vite à mesure que la quantité d'eau éliminée est plus grande. Les courbes sont concaves vers l'axe des biréfringences. On voit qu'elles sont connues trop grossièrement pour que l'on puisse y chercher une relation entre la contraction et l'accroissement de biréfringence, mais les deux quantités varient avec une allure semblable.

Étude cristallographique et optique de l'anilide β méthyladipique.

Par M. Albert Offret.

Cette étude a été entreprise pour identifier deux acides bibasiques de formule $C^7H^{12}O^4$, provenant l'un de l'oxydation de la Pulégone et que Semmler a reconnu être l'acide β méthyladipique, l'autre obtenu dans l'oxydation du Rhodinol par mes deux collègues de l'Université de Lyon, MM. Barbier et Bouveault.

Les deux acides, très semblables d'une manière générale, présentaient cependant quelques différences légères, notamment dans la température de fusion.

Ces acides ne se prêtant pas aux études cristallographiques et optiques, on a eu l'idée de s'en servir pour préparer les anilides. Malgré la petitesse des cristaux soumis à mon examen, il m'a été possible de déterminer un certain nombre des propriétés de ces deux substances et de conclure à leur identification. Cette identification des anilides a entraîné celle des acides.

Je dois ajouter que, une fois prévenus par mes recherches de l'identité de ces substances, MM. Barbier et Bouveault ont réussi, à leur tour, à en donner la démonstration par des caractères exclusivement chimiques, prouvant ainsi de leur côté l'exactitude de mes résultats. La Chimie et la Minéralogie se sont ainsi donné successivement un mutuel appui !

Les propriétés cristallographiques et optiques de l'anilide β méthyladipique qu'il m'a été possible de déterminer malgré la petitesse des cristaux sont les suivantes :

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Système : orthorhombique.
Combinaisons de faces présentées : m (110), h^1 (100).
Angles des normales aux faces : m/m $(110)(1\bar{1}0) = 70°42'$.
Paramètres cristallographiques : $a : b : c = 0{,}709 : 1 : c$.

Allure des cristaux. — Les cristaux qui m'ont été soumis se présentent sous la forme de minces baguettes allongées suivant l'axe de la zone m/m (110) $(1\bar{1}0)$; elles sont brisées aux extrémités. L'absence de facettes terminales a empêché de déterminer le 3e paramètre c (1).

Ces cristaux sont fréquemment accolés entre eux. Ils sont extrêmement petits. La longueur assez variable des

(1) La détermination du système a été faite par la considération des propriétés optiques.

baguettes atteint bien 2 ou 3 millimètres, mais la largeur des facettes et en particulier celle des facettes *m* (110) est extrêmement petite ; elle n'est guère supérieure à $\frac{1}{25}$ de millimètre.

En général, la face h^1 (100) est un peu plus développée que les facettes *m*, de sorte que très souvent les cristaux reposent sur la face h^1 (100). Ils se présentent par suite au microscope sous l'aspect de lamelles allongées, limitées latéralement de chaque côté par un double biseau. Telle est la forme générale des cristaux d'anilide dérivés de la Pulégone et telle est aussi la forme la plus fréquente des cristaux dérivés du Rhodinol. Mais il convient de signaler quelques particularités propres à ces derniers cristaux.

Cas particuliers.— Ceux qui ont été soumis à mon examen étaient, d'une façon générale, un peu plus petits que ceux dérivés de la Pulégone. Or, il semble que l'accroissement des cristaux de l'anilide β méthyladipique se traduise surtout par un élargissement de la face h^1 (100) plutôt que par une augmentation d'épaisseur ou une augmentation de longueur. Il résulte de cette propriété que les cristaux dérivés du Rhodinol étant en général plus petits que les autres, chez un grand nombre d'entre eux, la face h^1 (100) n'est guère plus large que la face *m* (110).

Les cristaux en question perdent donc le caractère précédemment décrit de se présenter sous la forme de lamelles allongées limitées par un biseau et reposant sur la face h^1 (100). Ces petits cristaux reposent alors indifféremment soit sur une face h^1 (100), soit sur une face *m* (110).

Un autre cas particulier peut encore se présenter. Une seule des deux faces h^1 (100) est extrêmement réduite, tandis que l'autre est assez développée. Le cristal repose sur celle-ci, tandis qu'à la partie supérieure il est limité

par une sorte de toit surmonté par une très petite face h^1 (100). Cet aspect spécial d'une partie des cristaux dérivés du Rhodinol aurait pu faire croire que l'on avait affaire à un mélange. Il n'en est rien et l'identité de tous les cristaux quelle que soit leur forme est démontrée par l'égalité des angles.

Mesures cristallographiques. — On doit concevoir qu'avec des cristaux aussi petits les mesures cristallographiques n'aient point été faciles. L'examen préalable au microscope d'un grand nombre de ces petites aiguilles a permis d'en trouver quelques-unes dont les faces suffisamment planes paraissaient pouvoir se prêter à des mesures au goniomètre. Et, en effet, les petites faces (2^{mm} de longueur, $\frac{1^{mm}}{25}$ de largeur) de ces aiguilles, bien éclairées, dans l'obscurité complète d'une chambre noire, par les rayons d'un collimateur Mallard ont donné des images très suffisantes.

Contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, les facettes *m* (110) ont donné des images supérieures à celles que donnaient les facettes plus grandes h^1 (100).

Ces images ont permis de trouver, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, 70° 42′ pour la valeur de l'angle des normales aux faces *m* (110)($1\bar{1}0$). Ce nombre est naturellement une moyenne, mais les écarts autour de cette moyenne ne s'élèvent pas à plus de 7 à 8 minutes, aussi bien pour les cristaux d'une origine que pour ceux d'une autre origine. La faiblesse de ces écarts, qui sont absolument dans les limites ordinaires d'erreur des mesures cristallographiques, prouve à n'en pas douter l'identité des cristaux d'origine différente.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La considération des propriétés optiques conduit au même résultat. Ces propriétés sont les suivantes :

Système cristallin : orthorhombique.

Signe optique : négatif (—).

n_p = *Bissectrice de l'angle aigu des axes :* perpendiculaire à h^1 (100).

Plan des axes : perpendiculaire à l'arête du prisme m/m (110) $(1\bar{1}0)$.

Angle des axes : assez ouvert, identique pour les cristaux des deux origines.

Détermination du système cristallin. — L'absence de facettes aux extrémités des aiguilles n'ayant pas permis la détermination du système cristallin par des mesures cristallographiques, cette détermination a été faite par l'étude des propriétés optiques.

La direction d'extinction rigoureusement longitudinale des cristaux reposant sur la face h^1 (100) d'aplatissement et la perpendicularité de cette même face à la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques sont les preuves indéniables de la nature orthorhombique du syslème cristallin de ces deux substances.

Détermination du signe. — La biréfringence relativement grande des lamelles cristallines aplaties suivant h^1 (100) s'opposant à la production des couleurs d'interférence en lumière parallèle, il a fallu se borner à déterminer le signe de ces cristaux par les procédés de la lumière convergente. De plus, en raison de la petitesse des cristaux, il a fallu se servir des petites images fournies par le procédé Von Lasaulx. Le même signe, négatif (—) a été constaté pour les cristaux d'origine différente.

Orientation du plan des axes. — C'est également par l'emploi du procédé Von Lasaulx qu'il a été possible d'établir la transversalité du plan des axes optiques par rapport à la direction d'allongement des cristaux.

Angle des axes optiques. — Enfin j'ai signalé l'identité de l'angle des axes optiques des cristaux des deux origines, sans toutefois donner la valeur de cet angle. La constatation de cette identité a été faite de la manière suivante.

L'ouverture assez grande de l'angle des axes optiques ne permettant pas de voir les foyers des lemniscates dans le champ des objectifs ordinairement employés (objectifs Nachet, n° 6 ou n° 7), il a fallu avoir recours pour les voir aux objectifs et aux condensateurs grands angulaires à immersion. Grâce à l'insolubilité dans l'eau de ces deux substances, des lamelles cristallines, préalablement choisies, ont été enfermées dans des préparations montées à l'eau. Dans ces conditions, les foyers des lemniscates ont pu être ramenés dans le champ.

Pour en apprécier l'écartement, je me suis servi d'un appareil spécial qui a été récemment construit, sur ma demande, par M. Nachet. C'est un oculaire, à réticule mobile, mis en mouvement par une vis micrométrique munie d'un tambour divisé donnant le micron. Un jeu de lentilles qui n'est pas autre chose, au fond, qu'une lentille Bertrand modifiée, permet de reporter dans le plan du réticule l'image fournie par l'objectif. L'appareil ressemble donc à celui qu'a proposé Mallard pour la mesure de l'angle des axes optiques, mais il présente ceci de particulier que le jeu des lentilles inférieures au réticule d'une part et la loupe oculaire d'autre part ont été choisis de telle manière que l'image ne paraît pas grossie par rapport à ce qu'elle est lorsqu'on l'obtient par le procédé Von Lasaulx, c'est-à-dire avec l'objectif seul.

On peut donc employer l'instrument avec des cristaux extrêmement petits, ou avec des plaques de roches, ce que l'on ne peut pas faire d'habitude à cause du grossissement trop fort des instruments.

C'est avec cet appareil que j'ai pu établir l'identité de l'angle des axes optiques des cristaux des deux origines, sans toutefois mesurer cet angle à proprement parler. Pour obtenir cet angle, il eût fallu construire une table donnant ces angles en fonction du déplacement du fil du réticule. Je n'ai point jugé que ce travail fût utile et je me suis contenté de m'assurer que le déplacement du fil était le même dans tous les cas. Les faibles écarts constatés pour des cristaux d'origines différentes ne sont pas supérieurs à ceux que l'on constate pour des cristaux de même origine. Ces écarts sont du reste de l'ordre de grandeur des erreurs inhérentes à ce procédé.

Cas particuliers.

Avant de terminer l'exposition des propriétés optiques qu'il m'a été possible de déterminer, il convient d'indiquer les phénomènes particuliers présentés par les cristaux anormaux dérivant du Rhodinol dont il a été question un peu plus haut.

Nous avons vu que certains de ces cristaux peuvent reposer sur l'une des faces *m* (110).

Ils permettent de voir en lumière convergente un seul des deux axes optiques perçant le champ presque en son milieu. De plus, en raison de cette perpendicularité presque complète d'un axe optique, les cristaux ainsi placés ne s'éteignent pas en lumière polarisée parallèle pendant la rotation de la platine.

Ce sont là des phénomènes qu'il était facile de prévoir.

D'autre part, les cristaux, reposant sur une face h^1 ($\bar{1}00$) et terminés extérieurement par une sorte de toit formé de deux faces *m* (110) surmonté d'une face h^1 (100) très exiguë, donnent en lumière convergente deux axes optiques également inclinés autour de la bissectrice nor-

male à la préparation, mais dont l'ouverture semble être notablement plus faible que celle que l'on constate dans le cas général. On pourrait, à la suite d'un examen superficiel, croire que l'on a affaire à des cristaux d'une autre espèce. Mais l'examen en lumière convergente monochromatique donne l'explication de cette anomalie apparente. Au lieu des lemniscates, on aperçoit autour des deux axes optiques deux séries de courbes concentriques se coupant réciproquement.

La sortie des rayons s'est faite à travers les deux faces inclinées m/m (110) $(1\bar{1}0)$ dont on aperçoit le développement anormal au microscope. La perpendicularité presque complète de ces faces aux axes optiques a supprimé presque complètement la cassure à la sortie des rayons qui se propagent suivant les axes optiques.

L'angle des axes doit donc bien paraître plus petit.

Il resterait à prouver que cette réduction d'angle est bien égale à ce qu'elle doit être, afin d'établir l'identité de ces cristaux développés d'une façon anormale avec les cristaux réguliers, mais nous avons vu que la cristallographie nous a donné cette preuve.

J'ai donc bien le droit, ainsi que je l'annonçais au début, de trouver, dans l'ensemble des caractères signalés, la preuve certaine de l'identité de tous les cristaux soumis à mon examen.

Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon, 3 juillet 1896.

Propriétés cristallographiques et optiques de l'hexachlorophénol.

Par M. Albert Offret.

L'hexachlorophénol obtenu pour la première fois par Lauger [1], étudié ensuite par Bénédikt et Schmit [2], par Zincke et Schaum [3], par Hugounenq [4], a fait récemment l'objet d'un travail considérable dû à M. Barral [5], professeur agrégé de chimie à l'Université de Lyon.

Ce sont les cristaux obtenus par ce savant, qui ont été l'objet de mes recherches.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

L'évaporation très lente des dissolutions de cette substance dans divers dissolvants, et principalement dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, permet d'obtenir de beaux cristaux jaunes, bien transparents de ce corps.

Ces cristaux ont généralement l'aspect de prismes carrés, surmontés à chaque extrémité d'une pyramide quadratique. Ils ont de 2 millimètres à 3 millimètres de longueur et de 1 millimètre à $1^{mm},5$ de largeur.

Leur étude conduit aux résultats suivants :

Système cristallin	Quadratique	
Paramètres des axes	$a = b = 1$	$c = 0,2785$
Faces constatées	$m(110)$	$b^{1/2}(111)$
Clivage facile	$m(110)$	
Angles des normales aux faces	$m(110), m(\bar{1}10) = 90°$	
	$m(110), b^{1/2}(110) = 68°30'$.	

(1) *Liebig's Annal f. Chemie*, 215, 1882, p. 121.
(2) *Monastshefte f. Chemie*, IV, 1883, p. 604.
(3) *Berichte deustch. chem. Gesell.*, mars 1891.
(4) *Annales de Physique et Chimie*, XX, 1890, p. 559.
(5) *Annales de l'Université de Lyon*, fasc. 23, 1895.

Ces résultats sont très sensiblement d'accord avec ceux qu'avait déjà obtenus M. Morel [1] au moyen des cristaux de M. Hugounenq.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Signe	négatif (—)
Indice extraordinaire	$n_p = 1,668$
Indice ordinaire	$n_g = 1,678$
Biréfringence	$n_g - n_p = 0,010.$

REMARQUES COMPLÉMENTAIRES

1° Détermination du signe.

La *détermination du signe* a pu être faite de diverses façons, soit au moyen de lames perpendiculaires à l'axe, soit au moyen de lames parallèles, soit au moyen des prismes servant à la détermination des indices.

Comme *lames parallèles* il a suffi d'employer les cristaux eux-mêmes. Deux faces $m(110)$, $m(\overline{110})$ constituent une lame à face parallèle qui peut être examinée en lumière polarisée convergente monochromatique.

D'autre part, rien n'est plus facile que d'obtenir des lames perpendiculaires, puisqu'il suffit de tailler des lames perpendiculairement à l'arête du prisme. Ces lames se prêtent très facilement en lumière convergente à la détermination du signe. Elles présentent toutefois des dislocations irrégulières de la croix noire achromatique sur lesquelles je reviendrai plus loin.

(1) *Annales de Physique et Chimie*, t. XX, 1890, p. 561.

2° Détermination des indices.

a) Détermination de l'indice ordinaire n_g.

Cette détermination a été faite par la méthode du prisme. Il a du reste été inutile de tailler des prismes, il a suffi d'utiliser les prismes constitués par des faces du cristal. Deux combinaisons de faces ont servi tour à tour.

Première combinaison.

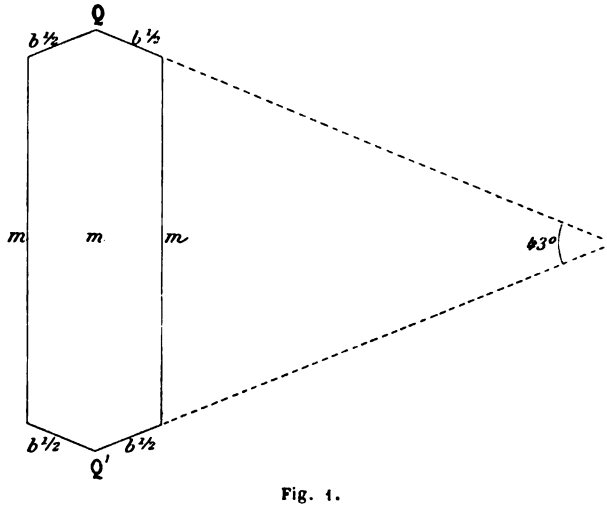


Fig. 1.

Deux faces $b^{1/2}$(111) symétriques l'une de l'autre par rapport au plan de symétrie perpendiculaire à l'axe quaternaire QQ′ peuvent être regardées comme constituant un prisme dont l'angle $= 180 - 2 \times 68°30'$. Soit 43°.

Un pareil prisme fournit évidemment une déviation minimum correspondant à l'indice ordinaire n_g, dans le cas présent.

Deuxième combinaison.

On a pu également utiliser dans le même but le prisme constitué par une face $b^{1/2}$ et une face m. Il faut naturellement choisir la face m, symétrique par rapport au centre

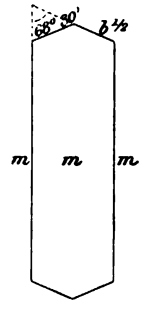


Fig. 2.

de la face m adjacente à la face $b^{1/2}$ choisie. On a ainsi un prisme de 68°30′ qui fournit au moment du minimum de déviation d'une part n_g et d'autre part, un indice intermédiaire entre n_g et n_p dont il n'y a pas lieu de tenir compte.

b) Détermination de l'indice extraordinaire n_p.

Pour obtenir l'indice extraordinaire, j'ai employé un prisme constitué d'une part par une des faces naturelles $m(110)$ du cristal, et d'autre part, par une face artificielle que j'ai taillée dans la zone du prisme à environ 60° de la première. Pour éviter l'arrondissement de cette face au moment du polissage, je me suis contenté de l'obtenir dépolie, mais bien plane, et je l'ai recouverte d'une lamelle de verre mince. Le prisme ainsi constitué a fourni, bien entendu, à la fois n_g et n_p.

Les valeurs données plus haut pour les indices ordinaire

2° Détermination des indices.

a) Détermination de l'indice ordinaire n_g.

Cette détermination a été faite par la méthode du prisme. Il a du reste été inutile de tailler des prismes, il a suffi d'utiliser les prismes constitués par des faces du cristal. Deux combinaisons de faces ont servi tour à tour.

Première combinaison.

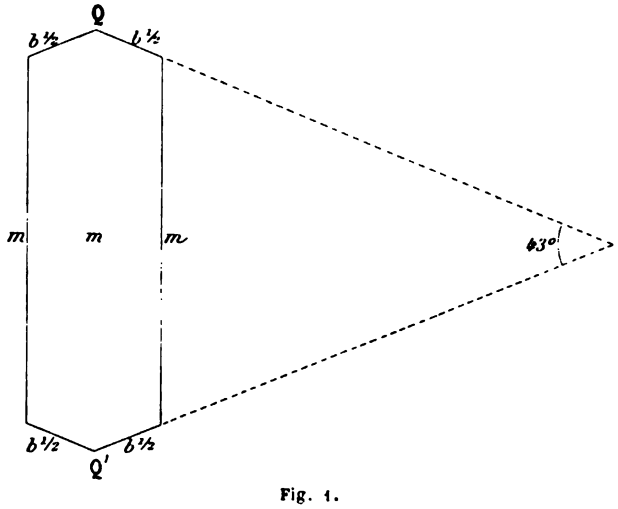


Fig. 1.

Deux faces $b^{1/2}$(111) symétriques l'une de l'autre par rapport au plan de symétrie perpendiculaire à l'axe quaternaire QQ' peuvent être regardées comme constituant un prisme dont l'angle $= 180 - 2 \times 68°30'$. Soit 43°.

Un pareil prisme fournit évidemment une déviation minimum correspondant à l'indice ordinaire n_g, dans le cas présent.

Deuxième combinaison.

On a pu également utiliser dans le même but le prisme constitué par une face $b^{1/2}$ et une face m. Il faut naturellement choisir la face m, symétrique par rapport au centre

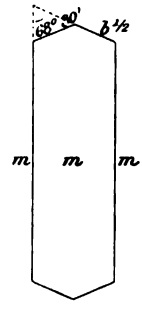


Fig. 2.

de la face m adjacente à la face $b^{1/2}$ choisie. On a ainsi un prisme de 68°30′ qui fournit au moment du minimum de déviation d'une part n_g et d'autre part, un indice intermédiaire entre n_g et n_p dont il n'y a pas lieu de tenir compte.

b) Détermination de l'indice extraordinaire n_p.

Pour obtenir l'indice extraordinaire, j'ai employé un prisme constitué d'une part par une des faces naturelles m(110) du cristal, et d'autre part, par une face artificielle que j'ai taillée dans la zone du prisme à environ 60° de la première. Pour éviter l'arrondissement de cette face au moment du polissage, je me suis contenté de l'obtenir dépolie, mais bien plane, et je l'ai recouverte d'une lamelle de verre mince. Le prisme ainsi constitué a fourni, bien entendu, à la fois n_g et n_p.

Les valeurs données plus haut pour les indices ordinaire

et extraordinaire sont le résultat des moyennes des résultats obtenus avec ces différents prismes.

On doit les considérer comme exactes à 0,001 près.

II. — Détermination de la biréfringence.

Cette détermination découle d'abord d'une manière indirecte des mesures précédentes; la différence des deux indices connus n_g et n_p suffit à fournir cette biréfringence. Elle résulte aussi d'une mesure directe. Celle-ci a été faite sur une lame épaisse que j'avais taillée moi-même perpendiculairement à l'arête du prisme. L'appareil Füss pour la mesure de l'angle des axes optiques m'a permis de déterminer l'ouverture correspondant aux divers anneaux.

La connaissance de cette ouverture et celle de l'épaisseur de la lame ($1^{mm},75$) mesurée au Palmers ont permis de déterminer la biréfringence ($n_g - n_p$). Cette valeur était parfaitement d'accord avec celle qui provenait du calcul de la différence des indices.

ANOMALIES

Il me reste en terminant, à signaler une anomalie dont j'ai déjà dit deux mots un peu plus haut.

J'ai eu l'occasion de tailler et d'examiner plusieurs lames perpendiculaires à l'arête du prisme. Or, la plupart de ces lames m'ont donné en lumière convergente une croix noire se disloquant pendant la rotation. Cette dislocation pourrait faire croire a la biaxie de la substance. Je ne crois pas que l'on doive adopter une pareille conclusion.

L'écartement des sommets des hyperboles provenant de la dislocation de la croix est en effet extrêmement variable, soit d'une lame à l'autre, soit même d'une plage à une autre d'une même lame. Il a pu atteindre une valeur cor-

respondant à 20° pour 2E, mais le plus souvent il a été assez faible ; certaines lames ont donné même une croix noire ne se disloquant pas.

D'autre part, cette dislocation n'est pas accompagnée d'une déformation sensible des anneaux en lemniscates et la lame examinée en lumière polarisée parallèle ne donne pas de coloration. Il faut donc bien considérer la lame comme pratiquement monoréfringente, car sa biréfringence ne peut être qu'extrêmement petite.

C'est pourtant cette biréfringence qui est la cause des phénomènes constatés. Si, malgré son extrême petitesse, ces phénomènes apparaissent, c'est que la valeur de $n_g - n_p$ est elle-même assez restreinte (0,010). Il est facile de se rendre compte de la valeur maximum de cette biréfringence que l'on doit désigner par l'expression $n_g - n_m$.

On sait que l'on a très approximativement :

$$\text{tg V} = \sqrt{\frac{n_g - n_m}{n_m - n_p}}$$

Dans le cas présent $n_m - n_p$ est très voisin de $n_g - n_p$ en raison de la petitesse de $n_g - n_m$.

On a donc :

$$\text{tg V} = \sqrt{\frac{n_g - n_m}{(n_g - n_p) = 0{,}01}}$$

Donnons à $n_g - n_m$ la valeur 0,0001. On en tire tg V = 0,01. D'où V = 6° environ et 2E = 20° environ ; c'est-à-dire l'angle maximum observé.

Tous les minéralogistes savent qu'une biréfringence de 0,0001 n'est pas mesurable. Or, cette valeur est un maximum dans le cas présent ; en général elle est notablement inférieure. Elle s'explique facilement par quelques irrégularités de composition, de tension, etc., et l'on n'en doit

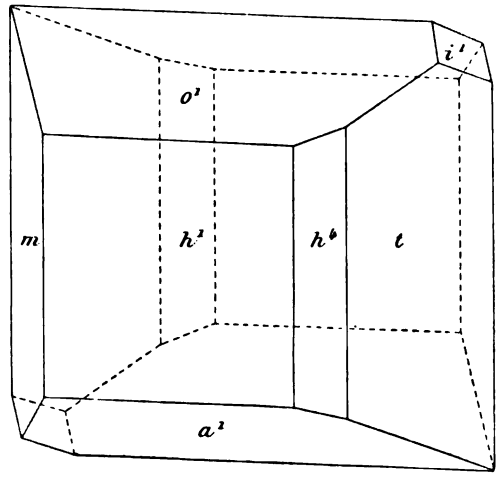
pas moins classer l'hexachlorophénol dans le groupe des substances quadratiques.

Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon, 3 juillet 1896.

Propriétés cristallographiques du parabichlorure de benzène hexachloré.

Par M. Albert Offret.

Le parabichlorure de benzène hexachloré ($C^6Cl^6Cl^2$1-4) est un corps d'une importance théorique assez grande. Non seulement ce chlorure de carbone est le premier produit chloré d'addition du benzène hexachloré, mais il



permet d'établir la constitution de l'exhachlorophénol et de la quinone.

Ce corps a été découvert par mon collègue de l'Université de Lyon, M. Barral (1), qui a bien voulu me confier l'examen des cristaux qu'il a obtenus.

(1) *Annales de l'Université de Lyon*, fasc. 33, 189[illegible].

Leurs propriétés cristallographiques sont les suivantes :

Système cristallin : triclinique.

Angles des axes $\begin{cases} xy = 88°30' \\ xz = 91°18 \\ yz = 88°10. \end{cases}$

Paramètres des axes : $a = 2,1597 \quad b = 1 \quad c = 0,8859.$

Faces constatées $\begin{cases} h^1 & m & l & h^4 & o^1 & a^1 & i^1 \\ (100) & (1\bar{1}0) & (110) & (310) & (101) & (\bar{1}01) & (010). \end{cases}$

Angles des normales aux faces.

	Zones.			Observé.	Calculé.
Zones principales	h^1g^1 (100) (010)	mh^1	$(1\bar{1}0)$ (100)	63°55′	(F) (1)
		h^1l	(100) (110)	66°24	(F)
		h^1g^1	(100) (010)	»	91°30′
		h^1h^4	(100) (310)	36°4′	36°15′
	ph^1 (001) (100)	h^1o^1	(100) (101)	66°36′	(F)
		h^1p	(100) (001)	»	88°42′
		h^1a^1	$(\bar{1}00)$ $(\bar{1}01)$	68°49	(F)
	pg^1 (001) (010)	pg^1	(001) (010)	»	91°52′
		pi^1	(001) (011)	»	42°21′
Zones secondaires	lo^1 (110) (101)	lo^1	(110) (101)	»	82°2
	mo^1 $(1\bar{1}0)$ (101)	mo^1	$(1\bar{1}0)$ (101)	78°2′	77°51′
		mi^1	$(\bar{1}10)$ (011)	54°46	54°17′
	ma^1 $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}01)$	ma^1	$(\bar{1}10)$ $(\bar{1}01)$	»	82°25
	ta^1 (110) $(\bar{1}01)$	ti^1	(110) (011)	53°54	53°29′
		ta^1	$(\bar{1}\bar{1}0)$ $(\bar{1}01)$	80°13′	(F)

Les cristaux qu'il m'a été donné d'examiner étaient aplatis suivant h^1 (100) et ne possédaient pas de zone

(1) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

d'allongement. Ils se présentent par suite sous la forme de lames presque carrées entourées d'un biseau sur leurs quatre côtés. La longueur du côté est de deux à trois millimètres. Ils sont incolores et bien transparents.

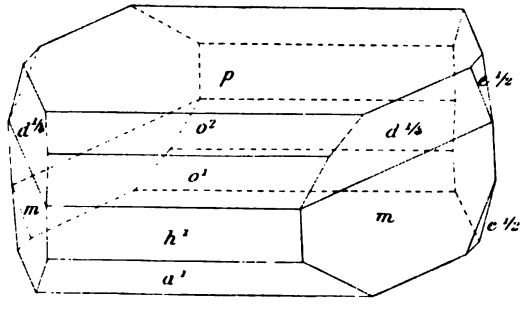
Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon, 3 juillet 1896.

Propriétés cristallographiques de l'acétate de pentachlorophénol.

Par M. Albert Offret.

L'acétate de pentachlorophénol (C^6Cl^5O, C^2H^3O) découvert par MM. Weber et Wolff (1) a fait récemment l'objet d'un travail important de la part d'un de mes collègues de l'Université de Lyon, M. Barral (2).

Ce chimiste a préparé des cristaux d'acétate de pentachlorophénol par trois procédés différents que l'on trouvera décrits dans son travail.



J'ai étudié les cristaux provenant de ces trois procédés, j'en ai constaté l'identité et j'ai pu déterminer l'ensemble des caractères cristallographiques.

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Gesells.* 18, p. 336.
(2) *Annales de l'Université de Lyon*, fasc. 23, 1895.

Système cristallin : monoclinique.
Angle des axes : $xz = 99°30$.
Paramètre des axes : $a = 2.158$ $b = 1$ $c = 1.581$

Faces	h^1	m	o^1	o^2	p	a^1	$e^{1/2}$	$d^{1/4}$
	(100)	(110)	(101)	(102)	(001)	$(\bar{1}01)$	(021	(221)

Angles des normales aux faces.

	Zones.			Observé.	Calculé.
Zones principales	h^1g^1 (100) (010)	mh^1	(110) (100)	64°50′	(F) (1)
	ph^1 (001) (100)	h^1o^1	(100) (101)	47°31′	47°43′
		h^1o^2	(100) (102)	61°35′	61°42′
		h^1p	(100) (001)	80°30′	(F)
		h^1a^1	$(\bar{1}00)$ $(\bar{1}01)$	60° 5′	(F)
	pg^1 (001) (010)	$pe^{1/2}$	(001) (021)	72°15′	72°12′
Zones secondaires	pm (001) (100)	pm	(001) (110)	85°42′	85°59′
		$pd^{1/4}$	(001) (221)	70°21′	70° 8′
	a^1m $(\bar{1}01)$ (110)	a^1m	$(10\bar{1})$ (110)	77°38′	77°45′
	o^1m (101) (110)	o^1m	(101) (110)	»	73°22′
	$o^1e^{1/2}$ (101) $(02\bar{1})$	$o^1d^{1/4}$	(101) (221)	60°19′	60° 1′
		$o^1e^{1/2}$	$(\bar{1}0\bar{1})$ $(02\bar{1})$	74°34′	75° 8′
	$h^1e^{1/2}$ (100) (021)	$h^1d^{1/4}$	(100) (221)	»	62°30′
		$h^1e^{1/2}$	(100) (021)	»	87° 7′

Les cristaux d'acétate de pentachlorophénol sont absolument incolores et limpides, et leurs faces donnent en général de très belles images. Ils présentent une direction d'allongement très marquée suivant ph^1 (001)(100); leur

(1) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

longueur normale est d'environ 4 à 5 millimètres. Ils sont de plus aplatis suivant la base p^1 (001). Les différentes facettes a^1 $(\bar{1}01)$ o^1 (101) o^2 (102) h^1 (100), se ressemblent beaucoup ainsi que l'indique la figure ci-dessus.

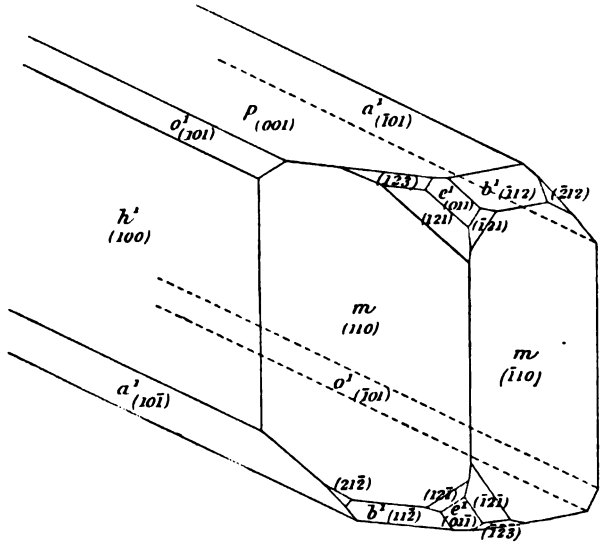
Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon, 3 juillet 1896.

Propriétés cristallographiques du benzoate de pentachlorophénol.

Par M. Albert Offret.

Le benzoate de pentachlorophénol a été obtenu, au moyen de deux procédés différents, par un de mes collègues de l'Université de Lyon, M. Barral (1).

J'ai étudié et identifié les cristaux provenant de ces deux procédés.



(1) *Annales de l'Université de Lyon*, fasc. 23, 1895.

Leurs propriétés cristallographiques sont les suivantes :

Système cristallin : monoclinique.

Angle des axes : $xz = 97°5$.

Paramètres des axes : $a = 0{,}964$ $b = 1$ $c = 0{,}9004$.

Faces constatées

p	m	h^1	a^1	e^1	o^1
(001)	(110)	(100)	$(\bar{1}01)$	(011)	(101)
b^1	$b^1b^{1/3}h^{1/3}$	$b^1d^{1/3}g^1$	$d^1b^{1/3}g^1$	$d^1b^{1/3}g^{1/3}$	
$(\bar{1}12)$	$(\bar{2}12)$	$(\bar{1}21)$	(121)	(123)	

Angles des normales aux faces.

	Zones.			Observé.	Calculé.
Zones principales	h^1g^1 (100) (010)	mh^1	(110) (100)	43°41′	(F) (1)
	ph^1 (001) (100)	h^1o^1	(100) (101)	43°21′	42°9′
		h^1p	(100) (001)	82°55′	(F)
		h^1a^1	$(\bar{1}00)$ $(\bar{1}01)$	50°42′	(F)
	pg^1 (001) (010)	pe^1	(001) (011)	»	41°47′
Zones secondaires.	mp (110) (001)	pm	(001) (110)	85°6′	84°53′
		pb^1	(001) $(\bar{1}12)$	»	34°21′
	mb^1 (110) $(\bar{1}12)$	ma^1	(110) $(\bar{1}01)$	62°44′	62°44′
		$md^1b^{1/3}g^1$	(110) (121)	29°41′	29°41′
		me^1	(110) (011)	58°35′	58°13′
		mb^1	(110) $(\bar{1}12)$	85°4′	85°31′
	mo^1 (110) (101)	mo^1	(110) (101)	58°17′	58°9′
		$mb^1d^{1/3}g^1$	(110) $(12\bar{1})$	34°5′	34°5′
		me^1	(110) $(01\bar{1})$	66°52′	66°49′
		$md^1b^{1/3}g^{1/3}$	(110) $(\bar{1}23)$	»	»
	$mo^{1/3}$ $(\bar{1}10)$ (301)	$md^1b^{1/3}g^1$	$(\bar{1}10)$ (121)	78°21′	78°15′

(1) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

	Zones.				Observé.	Calculé.
	ma^3 (110) ($\bar{1}$03)	$md^1b^{1/3}g^{1/3}$	(110)	(123)	54°25′	54°2′
Zones secondaires.	$h^1e^{1/2}$ (100) (021)	$h^1d^1b^{1/3}g^1$	(100)	(121)	62°36′	62°37′
		$h^1b^1d^{1/3}g^1$	($\bar{1}$00)	($\bar{1}$21)	68°27′	68°20′
	h^1e^1 (100) (011)	h^1e^1	(100)	(011)	84°36′	84°43′
	$h^1e^{3/2}$ (100) (023)	$h^1d^1b^{1/3}g^{1/3}$	(100)	(123)	69°25′	69°24′
	h^1e^2 (100) (012)	h^1b^1	($\bar{1}$00)	($\bar{1}$12)	72°20′	72°26′
		$h^1b^1b^{1/3}h^{1/2}$	($\bar{1}$00)	($\bar{2}$12)	53°5′	53°16′
	ph^3 (001) ($\bar{2}$12)	$pb^1b^{1/3}h^{1/2}$	(001)	($\bar{2}$12)	49°48′	49°21′
	pg^3 (001) (120)	$pd^1b^{1/3}g^{1/3}$	(001)	(123)	31°58′	32°53′
		$pd^1b^{1/3}g^1$	(001)	(121)	60°25′	61°1′
	a^1g^1 ($\bar{1}$01) (010)	$a^1b^1b^{1/3}h^{1/2}$	($\bar{1}$01)	($\bar{2}$12)	19°10′	19°12
		$a^1b^1d^{1/3}g^1$	($\bar{1}$01)	($\bar{1}$21)	»	54°20
	a^1h^3 ($\bar{1}$01) (210)	$a^1d^1b^{1/3}g^{1/3}$	($\bar{1}$01)	(123)	66°8′	66°32

Les cristaux de benzoate sont comme on le voit d'après le tableau ci-dessus, extrêmement riches en facettes.

Parmi ces faces quelques-unes existent sur tous les échantillons, ce dont :

p (001) h^1 (100) a^1 (101) m (110) $d^1b^{1/3}g^1$ (121) et $b^1d^{1/3}g^1$ (121).

Les quatre premières faces sont extrêmement bien développées et donnent au cristal sa forme générale qui rappelle du reste celle de l'acétate de pentachlorophénol.

Les deux autres sont au contraire, très restreintes, mais elles donnent néanmoins des images très nettes.

Quant aux cinq espèces d'autres faces on ne les rencontre qu'accidentellement.

Cette grande richesse en facettes du cristal se traduit fréquemment par une courbure des arêtes, mais cette courbure ne m'a pas gêné en général pour les mesures cristallographiques.

Ces cristaux de benzoate sont bien transparents, légèrement teintés de jaune.

Comme les cristaux d'acétate, ils sont en général allongés suivant l'arête ph^1 (001) (100) et leur longueur normale est d'environ quatre à cinq millimètres. Ils sont également aplatis suivant la base p (001).

Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon, 3 juillet 1896.

Propriétés cristallographiques et optiques de trois octochlorophénols isomères.

Par M. Albert Offret.

INTRODUCTION

L'octochlorophénol a été récemment l'objet d'études remarquables de la part d'un de mes collègues de l'Université de Lyon, M. Barral [1].

La cristallisation diffuse et peu homogène des produits obtenus dans ces recherches, leur fusion lente entre des limites de température trop étendues, l'ont fait penser à l'existence de plusieurs isomères.

En dissolvant à froid ses produits dans la ligroïne ou l'essence de pétrole et en laissant évaporer la solution *très lentement* à température constante, il obtint des cristaux nets et séparables dont il voulut bien me confier l'examen.

En séparant ces cristaux un à un à la loupe, il me fut

(1) *Annales de l'Université de Lyon*, fasc. 23, 1895.

possible de déterminer *trois types* bien distincts que nous avons désignés par les lettres α, β, γ.

De ces trois octochlorophénols, le premier désigné par la lettre α était déjà à peu près connu, au point de vue chimique, grâce aux travaux de Bénédikt et Schmidt [1]; c'est le plus abondant et le plus facile à séparer; les deux autres étaient inconnus.

Je les décrirai tous les trois successivement, puis je mettrai en lumière les caractères qui les séparent.

OCTOCHLOROPHÉNOL α

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ce corps fond à 103°5 — 104°; sa densité déterminée avec l'aide d'une solution de borotungstate de cadmium étudiée au moyen de la balance de Dalican est de 2,081 à la température de 23°.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Système cristallin : orthorhombique.

Paramètres des axes : $a = 2{,}0856$ $b = 1$ $c = 0{,}9429$.

Faces constatées : m (110) g^2 (310) g^1 (100) e^1 (101).

Angles des normales aux faces.

	Zones.		Observé.	Calculé.
Zones principales	h^1g^1 (100) (010)	mg^1 (110) (100)	64°23′	(F) [2]
		g^1g^2 (100) (310)	34°49′	34°48′
	pg^1 (001) (100)	g^1e^1 (100) (101)	65°40′	(F)

(1) *Monastshefte, f. Chem.* IV, 1883, p. 604.

(2) La lettre F indique les angles fondamentaux utilisés dans le calcul des éléments du cristal.

	Zones.		Observé.	Calculé.
Zones secondaires	me^1 (110) (101)	me^1 (110) (101)	79°27′	79°45′
	g^2e^1 (310) (101)	g^2e^1 (310) (101)	»	70°58′

Les cristaux d'octochlorophénol α se présentent généralement sous l'aspect indiqué par la figure 1, c'est-à-dire allongés suivant l'arête *mm* (110) ($\bar{1}10$) et surmontés d'un toit constitué par les deux faces e^1 (101) et e^1 ($\bar{1}01$) également développées.

Sous cette apparence, ils ont nettement l'aspect orthorhombique.

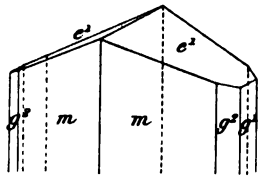


Fig 1.

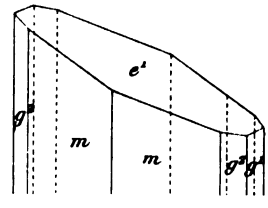


Fig. 2.

Mais il arrive parfois que l'une des deux faces e^1 s'est considérablement développée au détriment de l'autre. Cette dernière n'est plus alors représentée que par une facette extrêmement petite ne se prêtant que rarement aux mesures cristallographiques. Cette facette peut même disparaître complètement, ainsi que l'indique la figure 2.

Les cristaux semblent alors appartenir au système monoclinique, mais la détermination des angles montre l'identité complète de ces deux types.

OCTOCHLOROPHÉNOL β

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ce corps fond à 89°5′ — 90° lorsqu'il est très pur ; sa densité, prise avec l'aide d'une solution de borotungstate de cadmium étudiée au moyen de la balance de Dalican, est de 2,016 à la température de 23°.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Système cristallin : orthorhombique.

Paramètres des axes : $a = 3{,}8163$ $b = 1$ $c = 0{,}5957$.

Faces constatées : m (110) h^1 (010) g^1 (100) $b^{1/3}b^{1/5}g^1$ (411) $e_3 = b^{1/2}b^{1/4}g^1$ (311).

Il existe un clivage facile suivant g^1 (100) et un autre moins facile suivant p (001).

Angles des normales aux faces.

	Zones.			Observé.	Calculé.
Zones principales	h^1g^1 (010) (100)	mg^1	(110) (100)	75°19′	(F)
		mh^1	(110) (010)	14°41′	(F)
	pg^1 (001) (100)	g^1e^1	(100) (101)	»	81°71′
	ph^1 (001) (010)	h^1a^1	(010) (011)	»	59°13
Zones secondaires	g^1a^1 (100) (011)	$g^1b^{1/3}b^{1/5}g^1$	(100) (411)	61°50′	61°48′
		g^1e^3	(100) (311)	74°33′	74°59′
	$mb^{1/3}b^{1/5}g^1$ (110) (411)	$mb^{1/3}b^{1/5}g^1$	(110) (411)	56°13′	(F)
		me^1	(110) (101)	»	87°45′
	me_3 (110) (311)	me_3	(110) (311)	»	65°38′

Ce corps se présente sous l'aspect de prismes aplatis, incolores, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur.

Les faces du prisme m (110) sont très développées ; elles atteignent 5 ou 6 millimètres de hauteur et 3 ou 4 millimètres de hauteur. Grâce aux précautions prises pendant la cristallisation, elles sont admirablement réfléchissantes.

La macropinacoïde h^1 (010) ne se présente que sur les cristaux volumineux.

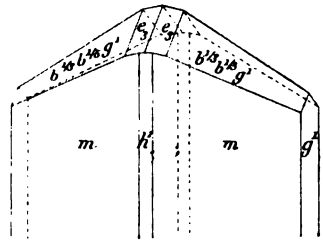


Fig. 3.

Au contraire, la brachypinacoïde g^1 (100) existe sur tous les échantillons à l'état de troncature parfois assez développée.

La brachypinacoïde $b^{1/3} b^{1/5} g^1$ (411) est assez développée et donne des images parfaites.

Quant à l'autre brachypinacoïde $b^{1/2} b^{1/4} g^1$ (311), ses faces en sont beaucoup plus restreintes que celles du précédent pinacoïde. On les trouve sur tous les échantillons, mais elles ne donnent d'images vraiment satisfaisantes qu'avec les cristaux un peu volumineux.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Indices principaux.

Les trois indices principaux de l'octochlorophénol β ont les valeurs et les orientations suivantes :

	Axe cristallographique en coïncidence avec l'indice.	Valeur de l'indice.
	—	—
n_g	Oy	»
n_m	Ox	1,646
n_p	Oz	1,626

Le plan des axes est donc g^1 (100) ; la bissectrice est perpendiculaire à h^1 (010).

Le signe de la substance est positif (+).

Détermination des propriétés optiques.

La détermination de la majeure partie des propriétés optiques indiquées ci-dessus a été faite au moyen des prismes très aigus constitués par deux faces *mm* (110) ($1\bar{1}0$), dont l'angle, ainsi que l'indique le tableau d'incidences ci-dessus, est de 29° 22′.

Examinés en lumière convergente monochromatique, ces prismes se comportent presque comme des lames à faces parallèles ; on aperçoit à travers leurs faces les lemniscates isochromatiques et les hyperboles achromatiques.

La *position* de ces courbes donne l'*orientation* des indices principaux, sans que l'on ait à se préoccuper du défaut de centrage des phénomènes, puisque les mesures cristallographiques ont suffi à déterminer le système cristallin.

Quant au signe, il est également très facile à obtenir par l'emploi des courbes précédentes déplacées au moyen d'un quartz compensateur.

Les mêmes prismes ont permis de déterminer les deux indices principaux n_m et n_p situés dans leur plan bissecteur.

Le troisième indice $n_g = 1,712$ a été déterminé au moyen d'un prisme constitué par deux faces artificielles et ayant la base *p* (001) comme plan bissecteur. Au minimum de déviation, ce prisme donnait évidemment les deux indices

n_g et n_m. La valeur de ce dernier a été retrouvée = 1,647, c'est-à-dire à 0,001 près égale à la valeur indiquée plus haut. La taille de ce prisme est due à M. Werlein. Il a fallu son habileté extrême pour réussir à tailler une substance aussi friable.

OCTOCHLOROPHÉNOL γ

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Ce corps fond à 88-89°; sa densité prise à l'aide de la solution de borotungstate de cadmium, vérifiée avec la balance Dalican, est de 2,058 à la température de 23°.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Système cristallin : monoclinique.

Angle des axes : $zx = 123° 26'$.

Paramètres des axes : $a = 0,8996$, $b = 1$, $c = 1,2060$.

Faces constatées : h^1 (100), m (110), g^3 (120), g^1 (010), p (001), a^1 ($\bar{1}01$), e^1 (012), b^1 ($\bar{1}12$).

Angles des normales aux faces.

	Zones.		Observé.	Calculé.
Zones principales	h^1g^1 (100) (010)	$mh^1 = (110)(100)$	36°54′	(F)
		$g^1g^3 = (010)(120)$	33°58′	33°40′
	ph^1 (001) (100)	$ph^1 = (001)(100)$	56°34′	(F)
		$h^1a^1 = (\bar{1}00)(\bar{1}01)$	46°35′	(F)
	pg^1 (001) (010)	$ge^1 = (010)(012)$	63°19′	63°17′
Zones secondaires	pm (001) (110)	pm (001) (110)	64°4′	63°51
		pb^1 (001) ($\bar{1}12$)	49°59′	50°2′
	g^3e^2 (120) (012)	g^3e^2 (120) (012)	»	49°42′
		g^3b^1 (120) ($11\bar{2}$)	»	73°46′
	ma^1 (110) ($10\bar{1}$)	a^1b^1 ($\bar{1}01$) ($\bar{1}12$)	»	66°37′
		ma^1 (110) ($10\bar{1}$)	»	80°26′

La figure ci-jointe indique clairement quelles sont les grandes et les petites faces des cristaux ordinaires. On

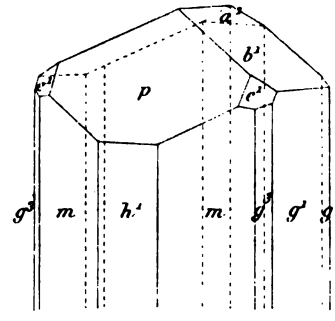


Fig. 4.

rencontre aussi parfois des petits cristaux aplatis suivant g^1 (010); ils se présentent alors sous la forme de parallèlogrammes lorsqu'on les examine au microscope.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Orientation de l'ellipsoïde des indices.

Le plan des axes optiques est parallèle à g^1 (010) qui est par suite perpendiculaire à n_m.

Dans ce plan g^1 (010) l'axe n_g qui constitue l'une des deux directions d'extinction est à 3° de l'arête h^1g^1 (100) (010) dans l'angle *obtus* ph^1 (001) (100), l'autre axe n_p est à 3° de la perpendiculaire à h^1 (100).

Constantes optiques.

Indices principaux.	Biréfringences principales.
$n_g = 1{,}696$	$n_g - n_p = 0{,}077$
$n_m = 1{,}688$	$n_g - n_m = 0{,}008$
$n_p = 1{,}619$	$n_m - n_p = 0{,}069$

Le signe de la substance est négatif (—).

L'angle 2E (mesuré) des axes optiques dans l'air et l'angle 2V (calculé) des axes optiques dans la substance sont :

2E	2V
65° 59′	37°38′

Détermination des propriétés optiques.

La détermination de l'orientation de l'ellipsoïde des indices se fait très facilement grâce aux couples de faces h^1(100) d'une part et g^1 (010) d'autre part.

Un couple de faces h^1 (100) ($\bar{1}00$) permet, d'une part, de découvrir l'orientation du plan des axes optiques parallèlement à g^1 (010), et la situation de la bissectrice de l'angle aigu des axes presque perpendiculaire à h^1. Cette faible obliquité (dont l'étude de la face g^1 permet de déterminer la valeur 3°) permet de trouver au moyen de ce couple de faces le signe négatif (—) de la substance.

Les cristaux aplatis suivant g^1 (010), dont j'ai signalé l'existence, offrent des couples de faces parallèles g^1 (010) qui se prêtent admirablement, grâce à la considération des extinctions, à la détermination de l'orientation des axes n_g et n_p indiquée plus haut.

L'examen de ces mêmes lames en lumière convergente en montre la perpendicularité à l'axe moyen n_m.

La mesure de l'angle des axes a été faite au moyen d'une lame perpendiculaire à la bissectrice, c'est-à-dire à 3° de h^1 (100).

Quant à la mesure des trois indices principaux n_g, n_m, n_p, deux prismes en ont permis la détermination.

n_m a été déterminé au moyen de prisme du 57°25 d'ouverture constituée par deux faces naturelles p (001) et h^1 (100).

L'arête de rencontre de ces deux faces, ph^1, est en coïncidence avec n_m.

Cette détermination de n_m est donc très précise, puisqu'il n'y a pas lieu de craindre une erreur de taille du prisme.

n_g et n_p ont été déterminés au moyen d'un prisme taillé dans la substance et ayant pour plan bissecteur g^1 (010), c'est-à-dire le plan n_g et n_p de l'ellipsoïde des indices.

Les biréfringences principales ont été obtenues par différence. De plus, on a fait une mesure directe de n_g-n_m qui a parfaitement coïncidé avec la valeur obtenue par différence. La lame qui avait servi à la détermination de l'angle des axes a fourni ce résultat.

D'une épaisseur de $0^{mm},91$, elle présentait un retard de $12^{\lambda},2$ pour la lumière jaune.

COMPARAISON DES TROIS OCTOCHLOROPHÉNOLS ISOMÈRES

Un coup d'œil jeté sur l'ensemble des propriétés de ces trois corps montre facilement les différences qui les séparent.

Il convient tout d'abord de mettre à part l'octochlorophénol α. Son point de fusion, supérieur à ceux des deux autres de près de 20°, l'en distingue très nettement.

L'ensemble des caractères cristallographiques confirme cette séparation.

Si le système cristallin de l'octochlorophénol α est orthorhombique comme celui de l'octochlorophénol β, les différences de formes cristallines, celles qui existent entre les paramètres des axes suffisent amplement à établir la distinction. Quant à l'octochlorophénol γ, son système cristallin, monoclinique, les sépare nettement de l'octochlorophénol α.

La distinction entre les deux octochlorophénols β et γ n'est pas moins certaine.

Cette fois, *la comparaison des points de fusion* 89°5'-90 pour le β, 88°-89° pour le γ, déroute au premier abord.

Celle des densités, 2,016 pour le β, 2,058 pour le γ produit un peu le même effet.

Pourtant cette différence de densités est très réelle car il m'a éte possible de l'utiliser pour faire, au moyen d'une solution de borotungstate de cadmium de densité intermédiaire, une séparation mécanique des deux espèces de cristaux.

Quand on arrive à *l'examen des caractères cristallographiques*, la séparation est de toute évidence.

Le système cristallin et la forme générale des cristaux l'indiquent clairement.

La comparaison des propriétés optiques conduit aux mêmes conclusions.

Le plan des axes seul offre un point de ressemblance.

Dans les deux cristaux, il est parallèle à g^1.

La position presque identique *des bissectrices* des angles aigus des axes optiques est un trompe-l'œil.

Dans l'octochlorophénol β, cette bissectrice est perpendiculaire à h^1 ; dans l'octochlorophénol γ, elle est à 3° de la perpendiculaire à cette même face. Mais, dans le premier cas, la substance étant positive, la bissectrice est n_g; dans le second cas, la substance étant négative, cette bissectrice est n_p.

La valeur des indices principaux est également un caractère distinctif de premier ordre.

La comparaison des n_p, 1,626 pour le β, 1,619 pour le γ, montre déjà une divergence. Mais cette faible divergence pourrait être discutée.

C'est qu'en effet si le n_p de l'octochlorophénol β est indiscutable, car il a été déterminé, ainsi que je l'ai dit, au moyen d'un couple de faces naturelles irréprochables, il

n'en est pas de même pour le n_p de l'octochlorophénol γ, un prisme à faces artificielles a servi à sa détermination. On pourrait discuter la taille de ce prisme.

On pourrait également soulever des objections au sujet des n_g 1,712 pour le β, 1,692 pour le γ; tous les deux ont été déterminés au moyen de prismes à faces artificielles.

La comparaison des n_m lève tous les doutes.

Pour chaque substance on a employé, en vue de la détermination de cette quantité, des prismes irréprochables constitués par des faces naturelles parfaites.

Or on a trouvé pour n_m les valeurs suivantes :

Octochlorophénol β, 1,646,
Octochlorophénol γ, 1,688.

La différence saute aux yeux, elle est considérable et à l'abri de toute critique; elle ajoute une preuve de plus à celles que j'ai accumulées pour établir une distinction entre les deux octochlorophénols β et γ.

J'ai donc bien le droit de conclure en terminant à l'existence de trois octochlorophénols isomères.

Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lyon, 4 décembre 1896.

Sur la structure des cristaux de mésotype et d'édingtonite.

Par M. A. Lacroix.

En étudiant la mésotype d'Auvergne, j'ai constaté que les cristaux les plus nets du Puy-de-Marman et de Parentignat ne possédaient presque jamais une structure homogène.

Quand on examine une lame mince taillée dans ces cristaux parallèlement à p (001), on voit en lumière polarisée

parallèle des extinctions homogènes se faisant suivant les diagonales des contours prismatiques ; mais si, plaçant la plaque à 45° de l'une de ces directions d'extinction, on lui superpose un mica quart d'onde ou un quartz teinte sensible, on voit apparaître sur ses bords des plages irrégulières, d'importance variable avec les échantillons et dont le signe est contraire de celui de la masse du cristal.

L'examen en lumière convergente fait voir que dans ces plages périphériques, le plan des axes optiques fait un angle de 90° avec celui du cristal central.

La mésotype fibreuse de la syénite néphélinique de Pouzac (Hautes-Pyrénées) offre une disposition comparable, avec cette différence toutefois, que les échantillons sont formés par une proportion à peu près égale des deux orientations : les plages de chacune d'entre elles ne sont plus irrégulières comme dans le minéral du Puy-de-Marman mais limitées par des faces *m*. Les sections *p* (001) présentent donc en lumière polarisée parallèle après superposition du mica quart d'onde, l'apparence d'un damier plus ou moins régulier (1).

Cette même disposition est constante dans les échantillons de *galactite* de Bishopton que j'ai recueillis jadis dans cette localité célèbre.

Dans les cristaux de mésotype fibreuse mélangée d'apophyllite, provenant de la vallée de Dellys, que je dois à la bienveillance de M. Damour, on observe une large bordure offrant la même disposition que celle qui vient d'être décrite à Pouzac : cette bordure entoure un large cristal homogène.

Enfin, la mésotype fibreuse imprégnant un fragment de bois lignitifié de pépérites du Puy-de-la-Piquette (Puy-

(1) Voir pour les figures le tome II de ma *Minéralogie de la France*, p. 265. 1896.

de-Dôme), un échantillon du même minéral provenant de la syénite néphélinique de Magnet Cove (Arkansas), et un autre que j'ai recueilli autrefois dans le basalte des carrières de Bowling, près de Dumbarton (Écosse), présentent un mode de groupement plus intime. Les lames minces taillées perpendiculairement aux fibres montrent une série de cristaux nets et homogènes, limités par les faces *m* (110) et h^1 (100). Ils sont entourés par des plages irrégulières, irrégulièrement fibreuses, ne présentant qu'une vague biréfringence et des extinctions incomplètes. En lumière convergente, ces plages sont sensiblement uniaxes et positives, alors que les plages centrales possèdent l'écartement habituel de la mésotype ($2E = 95°$ environ pour le jaune).

Ces groupements s'expliquent aisément, étant donnée la symétrie pseudoquadratique de la mésotype ($mm = 91°$); ils se produisent par rotation de 90° autour de l'axe vertical pseudoquaternaire. La mésotype vient donc encore accroître le nombre des substances orthorhombiques à groupements pseudoquadratiques étudiées par Mallard. C'est ainsi, du reste, que M. R. Brauns (1) a interprété les groupements si curieux de la mésotype de Stampel, près Marburg, décrits par M. Stadtländer (2).

Il m'a paru intéressant d'appeler l'attention sur ces groupements qui, loin d'être une rareté spéciale à un gisement, sont extraordinairement répandus et constituent presque une caractéristique de la mésotype.

La possibilité pour la mésotype de devenir uniaxe par ces groupements pseudoquaternaires doit mettre en garde les pétrographes sur le diagnostic de ce minéral dans les roches. L'écartement des axes assez grand dans la mésotype

(1) *Die optischen Anomalien der Kristallen.* Leipzig, 1891. 67.
(2) *N. Jahrb.* 1885, II, 113.

est jusqu'à présent le seul caractère permettant en lames minces de différencier la *mésotype* de l'*hydronéphélite* qui possède la même biréfringence et qui est uniaxe et positive. Des essais chimiques seront désormais indispensables pour distinguer l'hydronéphélite de la mésotype devenue uniaxe par groupements.

Ces constatations m'ont conduit à étudier les propriétés optiques de l'*édingtonite* d'Ecosse. Dans un intéressant travail, M. Otto Nordenskiöld a décrit (1) de magnifiques cristaux d'une zéolite barytique provenant de Bôhlet (Suède), et possédant la même composition que l'édingtonite. Mais les cristaux, au lieu d'être quadratiques comme ceux de ce minéral, sont nettement orthorhombiques par leurs propriétés optiques et pseudoquadratiques, par leur symétrie extérieure ($mm = 90°44'$). M. Otto Nordenskiöld a montré en outre que les paramètres de ce minéral présentaient une grande analogie avec ceux de la mésotype.

Édingtonite (Bôhlet)	$a : b : c = 0{,}9872 : 1 : 0{,}6733$	
Mésotype	$a : b : 2c = 0{,}9785 : 1 : 0{,}7072$	

Dans l'édingtonite de Bôhlet, une lame parallèle à la base avait semblé présenter des groupements rectangulaires (croisements de plans des axes optiques), mais ils n'avaient pas une netteté assez grande pour qu'on puisse affirmer leur existence. L'échantillon d'édingtonite écossaise de la collection du Muséum ne renfermant qu'un seul cristal, l'étude de cette substance n'avait pu être faite alors. Tout récemment, M. des Cloizeaux a retrouvé un échantillon d'édingtonite de Kilpatrick rapporté autrefois par lui d'Ecosse ; il a bien voulu le sacrifier pour que je puisse trancher la question.

(1) *Bull. Soc. minér.* XVIII, 396. 1895.

Une lame parallèle à la base d'un petit cristal montre, quand elle est épaisse, un axe unique *positif*, vu autrefois par M. des Cloizeaux. Mais quand on rend la lame aussi mince que le permet la biréfringence peu élevée du minéral, on voit deux systèmes d'hyperboles se croisant à angle droit et respectivement parallèles aux diagonales de la face. Il n'y a pas de secteurs distincts, mais seulement enchevêtrement irrégulier, une partie de la plaque restant uniaxe. Il ne me paraît pas douteux que l'édingtonite de Kilpatrick ne soit en réalité orthorhombique comme celle de Suède, et qu'elle présente des groupements pseudoquadratiques identiques à ceux de la mésotype. Mais les groupements y sont plus intimes. Il serait intéressant d'étudier un plus grand nombre de cristaux, ce que ne m'a pas permis l'extrême rareté de la substance.

Sur la gonnardite.

Par M. A. Lacroix.

Les basaltes doléritiques qui constituent, près de Gignat (Puy-de-Dôme), le plateau désigné sous le nom de Chaux-de-Bergonne, renferment dans leurs vacuoles de nombreuses zéolites, qui ont été, à diverses reprises, étudiées par M. Gonnard.

L'une d'elles offre la plus grande analogie avec le *mésole* d'Islande et des Feroë; aussi est-ce sous ce nom que l'a désignée M. Gonnard (1). Cette substance, en mamelons blancs, fibreux, de la grosseur d'un pois, se trouve surtout à la partie inférieure de la coulée doléritique, elle est recouverte par des cristaux de christianite, de chabasie, d'aragonite, etc.

(1) *Soc. Agricul. et Hist. natur.*, Lyon, 1871 et *C. R.* LXXIII, 1447, 1871.

M. Gonnard a publié [1] l'analyse suivante faite par M. Pisani :

SiO^2	42,30
Al^2O^3	28,10
CaO	10,00
Na^2O	6,70
K^2O	traces
H^2O	14,10
	101,20

M. Edw. Dana a fait remarquer [2] avec juste raison que cette composition s'éloignait notablement de celle de la thomsonite et l'a rapprochée de celle de la mésolite. Il faut reconnaître que la même critique peut être faite à cette dernière manière de voir.

La composition du minéral de Gignat est au contraire très bien représentée par la formule $(Ca, Na^2)^2 Al^2Si^3O^{15} + 5{,}5H^2O$ (dans le cas où CaO : $Na^2O = 5 : 3$) qui correspond à la composition théorique suivante :

SiO^2	41,7
Al^2O^3	28,4
CaO	9,7
Na^2O	6,3
H^2O	13,9
	100,0

L'examen optique, que j'ai fait de nombreux échantillons, vient encore confirmer l'indépendance complète de ce minéral et de la thomsonite tout aussi bien que de la mésolite.

(1) *Minéralogie du Puy-de-Dôme*, 75, 1876.
(2) *A System of Mineralogie*, 1892, 606.

En effet, tandis que la thomsonite et la mésolite ont leur plan des axes optiques perpendiculaire ou presque perpendiculaire à leurs fibres, et que par suite le signe d'allongement de celles-ci est variable, le minéral qui nous occupe est de signe d'allongement *positif*. Dans les deux premières substances, la bissectrice est perpendiculaire ou presque perpendiculaire à une face de la zone de fibrosité ; dans la troisième, au contraire, la bissectrice aiguë *positive* ou l'axe optique unique est parallèle aux fibres. La biréfringence est plus faible que celle de la mésotype et par suite très différente de celle de la thomsonite ainsi qu'un peu plus forte que celle de la mésolite.

Ces propriétés sont des plus caractéristiques et permettent d'affirmer que le minéral de Gignat constitue une espèce nouvelle à laquelle je donne le nom de *gonnardite*, la dédiant à mon ami M. Gonnard, comme témoignage d'affectueuse estime pour ses intéressants travaux sur la minéralogie d'Auvergne.

La composition chimique de la gonnardite n'est peut-être pas exactement représentée par la formule donnée plus haut : le minéral est en effet rarement pur. Quand on l'examine à l'œil nu, on constate que la surface de ses mamelons est souvent d'un blanc laiteux terne; fréquemment, on voit dans les lames minces que le centre des sphérolites est limpide, alors qu'à l'extérieur existent une ou plusieurs zones diffusant la lumière. L'étude microscopique fait voir que celles-ci sont formées par des fibres entrelacées terminant sans solution de continuité les fibres de gonnardite. Leur allongement est de signe *négatif* et leur contact avec la gonnardite se fait par une mince zone monoréfringente par compensation.

Il me paraît probable que ce minéral négatif est un produit d'altération de la gonnardite à rapporter peut-être à la

scolécite (?), les images en lumière convergente sont trop mauvaises pour que l'on puisse être affirmatif à cet égard.

Il n'y a jamais mélange fibre à fibre de la gonnardite et de cette scolécite (?), l'association par zones alternatives des deux minéraux dont l'allongement est de signe inverse, rappelle celles du quartz fibreux et de la calcédoine.

Dans quelques échantillons, cette zone d'altération est remplacée par une bande fibreuse et zonée de thomsonite limpide.

La gonnardite n'existe pas seulement à Gignat, je l'ai retrouvée dans des échantillons de basaltes doléritiques du Puy-de-Chalus, près Cournon (Puy-de-Dôme), que m'a envoyés M. Bouhard; la zone extérieure de signe négatif y est généralement plus large qu'à Gignat.

En résumé, les propriétés de la *gonnardite* peuvent se résumer de la façon suivante ;

Orthorhombique (?) : toujours sphérolitique.

Dureté : 4,5 à 5.

Densité. 2,246 à 2,357 (Gonnard), ces variations sont dues aux mélanges indiqués plus haut.

Plan des axes optiques parallèle aux fibres; bissectrice aiguë *positive* parallèle à celles-ci ; 2E très petit et souvent presque nul.

Composition chimique : $(Ca, Na^2)^2Al^2Si^5O^{15} + 5,5\ H^2O$ (?).

Sur les propriétés optiques de quelques cristaux d'harmotome.

Par M. A. Lacroix.

M. Wyrouboff vient de signaler [1] une particularité curieuse présentée par le silicotungstate de baryum et de

(1) *Bull. Soc. minér.*, XIX, 281, 1896.

potassium à 17Aq. Dans cette substance monoclinique, le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 (010) et la bissectrice aiguë positive fait exactement avec l'axe vertical un angle de 45°. Des macles suivant h^1 (100) existent en outre, elles sont de nombreuses fois répétées, il en résulte qu'une lame de clivage g^1, composée par l'empilement de lames maclées, qui se compensent mutuellement, reste constamment éteinte entre les nicols croisés, quelle que soit sa position par rapport aux sections principales de ceux-ci.

J'ai observé un phénomène analogue sur des cristaux d'harmotome détachés d'un échantillon provenant de la piquette déras lids, près Barèges (Hautes-Pyrénées). Je suis redevable à M. Caralp de la communication de cet échantillon.

M. des Cloizeaux a fait voir que dans l'harmotome, le plan des axes optiques et la bissectrice aiguë *positive* sont perpendiculaires à g^1 (010). La bissectrice obtuse négative fait dans cette face un angle d'environ 63°. Une section g^1 des macles bien connue de l'harmotome montre quatre secteurs, les secteurs opposés par le sommet ayant la même orientation. Cette disposition théorique est compliquée par de fréquents enchevêtrements de ces diverses orientations.

Dans les cristaux de la piquette déras lids, la bissectrice n_p fait avec p, non pas un angle de 63°, mais un angle de 45°. Il en résulte qu'en lumière polarisée parallèle, le cristal paraît homogène. Sa division en secteurs n'apparaît que par superposition d'un quartz à teinte sensible [1]. De plus, dans les parties où il y a superposition des deux orientations en proportion égale, il se produit une compensation,

(1) *Minéralogie de la France*, t. II, 310, 1896.

la plage est monoréfringente et en lumière convergente, on peut constater qu'elle est à un axe *positif*, offrant ainsi les phénomènes si fréquents des minéraux pseudoquadratiques.

Sur la production artificielle de la macle des spinelles dans les cristaux d'azotate de plomb.

Par M. Paul Gaubert.

Dans le cours de mes recherches sur la formation des cristaux, j'ai constaté que certaines dissolutions d'azotates de plomb, de baryte ou d'un mélange des deux sels, donnaient des cristaux présentant la macle des spinelles, alors que d'autres dissolutions, ayant absolument la même composition, founissaient des cristaux simples. J'ai par conséquent été amené à chercher quelle était la cause de ce phénomène, et à faire, à ce sujet, de nombreuses expériences; voici celle qui m'a fourni la solution du problème.

On prend une dissolution d'azotate de plomb, saturée à la température ordinaire. On la divise en deux parties. L'une d'elles est mise dans un cristallisoir fixe. Elle abandonne par évaporation lente des cristaux octaédriques. Ces derniers sont enlevés à mesure qu'ils se forment, et si l'on a assez de liquide, on peut obtenir plusieurs centaines de cristaux qui tous sont simples.

L'autre moitié de la solution est mise dans un ballon. Quand les cristaux commencent à se former, on imprime, avec la main, au ballon un mouvement de rotation. Les cristaux, après avoir tourné plusieurs fois dans le liquide, viennent se réunir au même endroit. La liqueur est abandonnée de nouveau à elle-même, les cristaux continuent à s'accroître et d'autres se forment. On recommence de

nouveau à agiter le liquide, et cette opération est répétée ainsi un grand nombre de fois.

L'examen des cristaux montre qu'indépendamment des associations irrégulières qu'il peut y avoir, la plupart des cristaux sont maclés suivant la loi des spinelles. Une de mes expériences m'a fourni 172 cristaux. Sur ce nombre 103 étaient maclés. On constate aussi que dans les cristaux reposant sur le fond d'un ballon à fond plat par la face de l'octaèdre parallèle à la face d'association, la moitié qui touche le fond est très peu épaisse, tandis que, lorsque le cristal a une position différente, les deux moitiés sont également développées.

Je conclus de cette dernière expérience qu'originalement les cristaux d'azotate de plomb sont simples, puis au cours de leur développement deux d'entre eux peuvent se souder par une de leurs faces octaédriques pour former une macle. Le fait que les cristaux ne sont pas maclés quand on ne les met pas au contact les uns des autres par une agitation du liquide, ne laisse pas de doute au sujet de cette opinion. Mais, pour le démontrer d'une façon plus rigoureuse, j'ai pris de petits cristaux octaédriques d'azotate de plomb, colorés en bleu par le bleu de méthylène, et des cristaux incolores. J'ai eu soin d'opérer dans des conditions telles que ces cristaux ne se dissolvent pas en partie par suite de la désaturation de la liqueur. On peut voir fréquemment, après plusieurs agitations du liquide suivies du repos, un cristal bleu associé à un cristal incolore.

Ce mode de production artificielle des macles s'explique facilement. On sait que, d'après les expériences anciennes de P.S. Girard [1], « les surfaces entièrement immergées dans un liquide susceptible de les mouiller étant assez

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, t. XXIX, 1828.

rapprochées parallèlement entre elles pour que les couches liquides qui les mouillent se pénètrent mutuellement, exercent l'une sur l'autre, par l'intermédiaire du liquide interposé, à des distances sensibles et rigoureusement appréciables, des attractions d'autant plus grandes que ces distances sont moindres. »

Dans mon expérience, le mouvement du liquide et par conséquent des cristaux amène presque au contact l'une de l'autre deux faces de l'octaèdre. Cette attraction est plus grande quand les deux surfaces triangulaires coïncident. Par conséquent, deux cas se présentent : 1° les deux cristaux ont la même orientation : la macle ne se produit pas ; il se forme un cristal unique, mais on constate quelquefois cette association par suite de l'inégalité des cristaux originels; 2° l'un des cristaux a tourné de 120° par rapport à l'autre et alors on a la macle des spinelles.

Je ferai remarquer que, dans une liqueur saturée, les cristaux d'azotate de plomb ne sont pas mouillés par le liquide, mais l'attraction qui existe pour les surfaces mouillées existe aussi, d'après ce que l'on sait, sur les actions capillaires, si les deux faces ne le sont pas.

Je ne pense pas que toutes les macles doivent leur formation à un phénomène semblable. Cependant je ferai remarquer que dans beaucoup de cas, par exemple quand une solution abandonne des cristaux par refroidissement rapide, le liquide et les cristaux, qui sont petits, sont en mouvement et que, par conséquent, toutes les conditions sont réalisées pour que ceux-ci se groupent. Cela a lieu pour l'azotate de plomb, pour les aluns. Une dissolution de ces sels refroidie rapidement donne des cristaux maclés.

D'autres expériences, faites sur des substances non cubiques, m'ont donné des résultats venant à l'appui de ce dernier fait. Mes observations sur ce point ne sont pas

terminées, je voulais seulement montrer, dans cette note, l'influence des actions capillaires sur la formation des macles. A ma connaissance, ce fait, celui qui est relatif à la macle artificielle provoquée par une action mécanique (calcite, azotate de soude) et les observations de O. Lehmann, sur la macle du chlorure de baryum, sont les seuls que l'on connaisse sur la formation des macles.

ERRATA AU TOME XIX

Page 2, ligne avant-dernière : au lieu de 1895, lire : 1896.

Page 3, ligne 3 : après 3 0/0, ajouter : et 3 1/2 0/0.

Page 243, ligne 6 d'en bas : $o^{1/5}h$ (101 100) au lieu de (501 100).

Page 245, lignes 2, 3 et 4 d'en haut : $b^{1/2}p$, $b^{1/2}p^1$ et $b^{1/2}g^1$ au lieu de $f^{1/2}p$, $f^{1/2}h^1$, $f^{1/2}g^1$.

Page 246, lignes 10 et 11 d'en haut : $d^{1/2}p$ ($\bar{1}11$ 001) et $d^{1/2}g^1$ ($\bar{1}11$ 010), au lieu de $d^{1/2}p$ ($1\bar{1}1$ 001) et $d^{1/2}g^1$ ($1\bar{1}1$ $0\bar{1}0$).

Page 272, ligne 9 d'en haut : $4No_3H$, au lieu de NO_3H.

Page 274, ligne 5 d'en bas : $h^3c^{1/2}$, au lieu de $h^1c^{1/2}$.

— ligne 6 d'en bas : $h^1c^{1/2}$, au lieu de $h^3c^{1/2}$.

Page 277, ligne 10 d'en haut : *pm* (101 110), au lieu de *pm* (001 110) ; ligne 17 d'en haut : $3H_a = 119°40'$, au lieu de $2H = 109°40'$.

Page 279, ligne 7 d'en haut : e^1e^1 ($0\bar{1}1$ 001), au lieu de e^1e^1 ($0\bar{1}1$ 011).

Page 289, lignes 2 et 3 d'en haut : a^1p ($\bar{1}01$ 001) et $a^1d^{1/2}$ ($\bar{1}01$ 111), au lieu de $a^{1/2}p$ ($\bar{2}01$ 001) et $a^{1/2}d^{1/2}$ ($\bar{2}01$ 111).

Page 336, ligne 7 d'en haut : $b^{1/2}b^{1/2}$ ($1\bar{1}1$ $\bar{1}11$), au lieu de $b^{1/2}b^{1/2}$ ($\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}11$).

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DES TRAVAUX ORIGINAUX PUBLIÉS DANS LE TOME XIX.

Pages.

CARNOT (Ad.). — Sur les variations observées dans la composition des apatites 135
— Sur une apatite bleue de Montebras 214
COSTA-SENA (Da). — Note sur un gisement d'actinote aux environs d'Ouro-Preto, à Minas-Geraes (Brésil). . . . 65
DŒLTER (V.-C.). — Influence des rayons de M. Rœntgen sur les minéraux 88
FRIEDEL (G.). — Sur un nouveau silicate artificiel 5
— Sur l'analcime 14
— Sur des figures de corrosion du mica et sur l'orientation des fissures de glissement produites par la perforation. 18
— Sur quelques propriétés nouvelles des zéolithes. 93
— Sur une variété de calcite cristallisée de Cornillon (Loire). 215
— Nouveaux essais sur les zéolithes 363
GAUBERT (Paul). — Revue des espèces minérales nouvelles. 29, 71, 119, 208
— Compte rendu des publications étrangères 35, 74, 122
— Sur la production artificielle de la macle des spinelles dans les cristaux d'azotate de plomb. 431
GENTIL (L.). — Matériaux pour la minéralogie de l'Algérie. 22
GOGUEL (H.). — Compte rendu des publications étrangères . 73
HAUTEFEUILLE. — Discours prononcé aux obsèques de M. Daubrée. 155
LACROIX (A.). — Sur la formation secondaire d'amphiboles orthorhombiques dans deux remarquables gisements du Plateau Central. 67
— Sur la structure des cristaux de mésotype et d'edingtonite. 422
— Sur la gonnardite. 426
— Sur les propriétés optiques de quelques cristaux d'harmotome 430

Pages.

LAPPARENT (A. de). — Échantillon de wolfram avec béryl (Sibérie) 4
MICHEL (Léopold). — Rapport du trésorier 1
OFFRET (Albert). — Étude cristallographique et optique de l'anilide β méthylapidique 390
— Propriétés cristallographiques et optiques de l'hexachlorophénol 398
— Propriétés cristallographiques du parabichlorure de benzène hexachloré 404
— Propriétés cristallographiques de l'acétate de pentachlorophénol 406
— Propriétés cristallographiques du benzoate de pentachlorophénol 408
— Propriétés cristallographiques et optiques de trois octochlorophénols isomères. 411
PISANI (F.). — Note sur la thaumasite 85
— Présentation de minéraux. 39, 215, 357
SCHULTEN (A. de). — Reproduction artificielle de l'hydrargillite. 157
— Sur la reproduction artificielle de la darapskite 161
— Production artificielle du chlorocarbonate de sodium et de magnésium 164
TERMIER (P.). — Sur le sphène de la syénite du Lauvitel (Isère) 81
VERSCHAFFELT (J.). — Trois cas particuliers de réfraction cristalline. 41
WALLERANT (Fréd.). — Calcul des constantes optiques d'un mélange des substances isomorphes. Application aux feldspaths. 169
— Sur la détermination des axes optiques de M. E. v. Fedorow. 356
WYROUBOFF (G.). — Recherches sur les silicotungstates. . . 216

TABLE ALPHABÉTIQUE ET ANALYTIQUE

DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME XIX

ABRÉVIATIONS USITÉES DANS CETTE TABLE

An.	Analyse.	*Min. nouv.*	Minéral nouveau.
Const.	Constitution.	*Opt.*	Étude optique.
Crist.	Étude cristallographique.	*Synth.*	Synthèse.

A

Acétate de pentachlorophénol (crist.), A. Offret, 406.
Actinote (Minas Geraes), da Costa Sena, 65.
— (Saint-Préjet-Armandon), A. Lacroix, 67.
Amphiboles orthorhombiques (gis.), A. Lacroix, 67.
Aluminosilicates, Thugutt, 129.
Analcime (prop. chim.), G. Friedel, 14, 94 et 363.
— (Beni Saf), L. Gentil, 27.
Andalousite (Bouzaréha), L. Gentil, 22.
Anilide β méthylapidique (cr. et opt.), A. Offret, 390.
Anthophyllite alumineuse (St-Préjet), A. Lacroix, 67.
— (Arvieu), A. Lacroix, 69,
Apatite (comp.), Ad. Carnot, 135.
— (Montebras), Ad. Carnot, 214.
Apophyllite, G. Spezia, 128.
Asbeste (Saint-Préjet-Armandon), A. Lacroix, 67.
Ascharite (min. nouv.), 73.
Axes optiques, F. Wallerant, 356.
Azotate de plomb. P. Gaubert, 431.

B

Basilite (min. nouv.), Igelström, 32.
Benzoate de pentachlorophénol (crist.), A. Offret, 408.
Birmite (min. nouv.), O. Helm, 73.
Boléite (Nouvelle Galles du Sud), A. Liversidge, 77.
Bronzite (Arvieu), A. Lacroix, 69.

C

Calcaire à albite (Madar), L. Gentil, 25.
Calcite (Cornillon), G. Friedel, 215.
Cancrinite (Beni-Saf), L. Gentil, 27.
Caswellite (min. nouv.), H. Chester, 120.
Celsian (min. nouv.). Sjögren, 39.
Chabasie (prop. ch.), G. Friedel, 99 et 102.
Chemawinite (min. nouv.), Harrington, 32.
Chlorocarbonate de Na et de Mg (synth.), A. de Schulten, 164.

Christianite (Beni-Saf), L. Gentil, 27.
Chrysolite, S.-L. Penfield et Forbes, 125.
Cinabre (synth.), Ipsen, 73.
Constantes optiques, F. Wallerant, 169.
Corindon, W. Judd, 134.
Cristaux (formation des), F. Becke, 134.
Crocoïse (synth.), C. Ludeking, 76.
Crossite (min. nouv.), Ch. Palache, 29.

D

Dahllite, Ad. Carnot, 152.
Darapskite (min. nouv.), A. Osann, 33.
— (synth.), A. de Schulten, 161.
Diamant (Wajra-Karour), Chaper, 79.
Dietzeite, A. Osann, 33.

E

Eaux minérales, J. Casares, 77.
Edingtonite (struct.), A. Lacroix, 422.
Epidote (opt.), E.-H. Forbes, 123.

F

Fayalite (Rockport), S.-L. Penfield et Forbes, 124.
Feldspaths (opt.), F. Wallerant, 169.
Figures de corrosion (mica), G. Friedel, 18.
Figures de glissement, G. Friedel, 18.
Footeite (min. nouv.), G.-A. Koenig, 32.

G

Galactite A. Lacroix, 423.
Gédrite (Saint-Prejet d'Armandon), A. Lacroix, 68.
Gonnardite (min. nouv.), A. Lacroix, 426.

H

Harmotome (const.), G. Friedel, 100.
Haüyne (const.), Rammelsberg, 128.
Hastingsite (min. nouv.), Adams et B.-J. Harrington, 21.
Hélium, W.-A. Tidden, 129.
Heulandite (const.), G. Friedel, 103.
Hexachlorophénol (crist. et opt.), A. Offret, 398.
Hoeferite (min. nouv.), Katzer, 34.
Hortonolite (prop.), S.-L. Penfield et Forbes, 124.
Huronite (min. nouv.), Barlow, 71.
Hydrargillite (synth.), A. de Schulten, 157.
Hydroapatite (anal.), Ad. Carnot, 152.
Hypersthène (Arvieu), A. Lacroix, 19.

I

Idocrase (Magnet Cove), Pisani, 215.
Indices de réfraction (Mesures des), C. Viola, 131.
Isomorphes (Corps) (Rayons X), Ackroyd et H.-B. Knowles.
— (opt.), E. Wallerant, 169.

J

Joséphinite (min. nouv.), N.-H. MELVILLE, 73.

K

Kaliophyllite (const.), THUGUTT, 129.
Kamarezite (min. nouv.), K. BUSZ, 72.
Knopite (min. nouv.), HOLMQUIST, 30.

L

Labrador (Lac-Supérieur), N.-H. WINCHELL, 90.
Lautarite, OSANN, 33.
Leucite (const.), RAMMELSBERG.
Lithiophyllite (opt.), S.-L. PENFIELD et PRATT, 76.

M

Macle (prod. artif.), P. GAUBERT, 431.
Mésotype (struct.), A. LACROIX, 000.
Mica (fig. de corr. et de gliss.), G. FRIEDEL, 14.
Minervite (const.), A. CARNOT, 38.
Monticellite, S.-L. PENFIELD et FORBES, 125.

N

Néphéline (const.), RAMMELSBERG. 128.
— THUGUTT, 129.
Norite (Arvieu), A. LACROIX, 69.
Northupite (min. nouv.), FOOTE, 30.
Noséane (const.), RAMMELSBERG, 128.

O

Octochlorophénols (crist. et opt.), A. OFFRET, 411.

P

Parabichlorure de benzine hexachloré (crist.), A. OFFRET, 404.
Pearceite (min. nouv.), S.-L. PENFIELD, 209.
Péridot (comp.), S.-L. PENFIELD et FORBES, 125.
Phénacite (Tiesch), PISANI, 215.
Phénichroïte (synth.), C. LUDEKING, 76.
Phosphates d'alumine naturels, Ad. CARNOT, 36.
Phosphates de chaux (Canada), Ad. CARNOT, 142.
Phosphorescence, W.-F. HILLEBRAND, 127.
Pinite (Collo), L. GENTIL, 24.
Pirssonite (min. nouv.), J.-H. PRATT, 208.
Plans de structure (Corindon), W. JUDD, 134.
Pyrolusite zincifère (min. nouv.), H. BRUNCHLECHNER.

R

Rathite (min. nouv.), H. BAUMHAUER, 210.
Rayons Rœntgen, W. ACKROYD et H.-B. KNOWLES, 130.
— — C. DOELTER, 89.
— — W.-L. GOODWIN, 130.
Réflexion intra-cristalline, J. VERSCHAFFELT.
Réfraction cristalline, J. VERSCHAFFELT, 41.
Rhodophosphite (min. nouv.), IGELSTRÖM), 31.
Roumanite (min. n.), O. HELM, 32.
Rubis (Burma), C. BROWN et J.-W. JUDD, 77.

S

Salvadorite (min. nouv.), W. Hertz 121.
Schulzenite (min. nouv.), P. Martens, 211.
Scories (cristaux des), Ad, Carnot, 35.
Seelandite (min. nouv.), A. Bruchlechner, 121.
Sel gemme (Girgenti), Pisani, 215.
Silicate artificiel (nouveau), G. Friedel, 5.
Silicotungstates, G. Wyrouboff, 219.
— (analyse), Id., 232.
— **d'aluminium**, Id., 334.
— **d'ammonium**, Id., 239.
— **d'argent**, Id., 255.
— **baryum**, Id., 277.
— **cadmium**, Id., 320.
— **calcium**, Id., 265.
— **cérium**, Id., 287.
— **chrome**, Id., 336.
— **de cobalt**, Id., 311.
— **cuivre**, Id., 315.
— **didyme**, Id., 295.
— **fer**, Id., 339.
— **gallium**, Id., 340.
Silicotungstates de glucinium, Id., 332.
— **lanthane**, Id., 293.
— **lithium**, Id., 262.
— **magnésium**, Id., 307.
— **manganèse**, Id., 309.
— **mercure**, Id., 255 et 323.
— **nickel**, Id., 313.
— **plomb**, Id., 325.
— **potassium**, Id., 248.
— **rubidium**, Id., 253.
— **de sodium**, Id., 239.
— **strontium**, Id., 272.
— **thallium**, Id., 254.
— **thorium**, Id., 300.
— **uranium**, Id., 343.
— **zinc**, Id., 318.
Silicotungstique (acide), G. Wyrouboff, 226 et 235.
Sodalite (const.), Rammelsberg, 128.
Sphène (Lauvitel), P. Termier, 81.
Spodiosite (Nordmark), G. Nordenskiöld, 127.
Systèmes cristallins, A. Gadolin et P. Groth, 132.

T

Tetragophosphite (min. nouv.), Igelström, 31.

Thaumasite, E. Bertrand, 88.
Thaumasite (analyse), Penfield, et Pratt, 126.
— (analyse), Pisani, 126.
Tiffanyite, Kunz, 73.
Tilasite (min. nouv.), Sjögren, 35.
Topaze (comp. et opt.), Penfitld et Minor, 122.
Tridymite (Lourmel), L. Gentil, 25.
Triphiline (opt.), S.-L. Penfield et Pratt, 76.

V

Valence, (détermination), G. Wyroubboff, 219.

W

Wardite (min. nouv.), Davison, 209.
Wawellite, Ad. Carnot, 36.
Wolfram (Adun Tschilon), A. de Lapparent.
Wollastonite, W.-F. Hillebrand, 127.

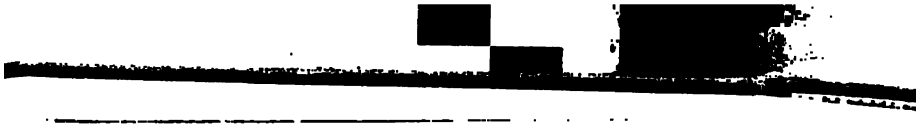
Z

Zéolithes (const.), Clarke, 74.
— (const.), G. Friedel, 94 et 363.

Le Secrétaire, gérant,

Paul GAUBERT.

PARIS. — IMPRIMERIE CHAIX (SUCC. B), RUE DE LA SAINTE-CHAPELLE, 5. — 2697-96.



549.06 Société française de
S67 Bulletin.
t.19
MINERALOGY

NAME	DATE	

Stanford University Libraries
3 6105 007 697 951